



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Nowe niestopowe nanokoniugaty metaliczne jako katalizatory wybranych reakcji redukcji lub acetalizacji dla zielonej chemii

Author: Weronika AmbroŹkiewicz

Citation style: AmbroŹkiewicz, Weronika. (2018). Nowe niestopowe nanokoniugaty metaliczne jako katalizatory wybranych reakcji redukcji lub acetalizacji dla zielonej chemii. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet ŒlŹski

© Korzystanie z tego materiału jest moŹliwe zgodnie z wlaŹciwymi przepisami o dozwolonym uŹytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŒLŹSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu ŒlŹskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa WyŹszego

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii

mgr Weronika Ambrożkiewicz

**„Nowe niestopowe nanokoniugaty metaliczne jako
katalizatory wybranych reakcji redukcji lub acetalizacji
dla zielonej chemii”**

Rozprawa doktorska

Praca doktorska wykonana została w Zakładzie Chemii Organicznej
Promotor: Prof. dr hab. inż. Jarosław Polański

Katowice 2018

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania:

***prof. dr hab. inż. Jarosławowi Polańskiemu**, za wskazanie tematu pracy,
opiekę merytoryczną oraz wszelką pomoc i poświęcony czas;*

***Dr Maciejowi Kapkowskiemu** za współpracę;*

***Koleżankom i Kolegom**, za dzielenie się wiedzą oraz tworzenie niepowtarzalnej atmosfery;*

*Podziękowania składam również wszystkim osobom, które
przyczyniły się do powstania niniejszej pracy;*

Dziękuję Narzeczonemu za wsparcie i cierpliwość;

Pracę dedykuję mojemu Narzeczonemu.

Spis treści

1. CEL PRACY	7
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	8
2.1. Wstęp	8
2.1.1. Zielona chemia	8
2.2. Kataliza heterogeniczna.....	9
2.2.1. Heterogeniczne nanokatalizatory metali przejściowych	11
2.2.2. Projektowanie katalizatorów	12
2.3. Technologie otrzymywania nanomateriałów	15
2.3.1. Ogólny przegląd metod	15
2.3.2. Otrzymywanie nanocząstek metali przejściowych.....	17
2.3.3. Metoda zol-żel	17
2.4. Reakcje w fazie gazowej	24
2.4.1. Rozkład amoniaku	24
2.4.1.1. Projektowanie efektywnego katalizatora rozkładu amoniaku	26
2.4.2. Hydrogenacja tlenków węgla	30
2.4.2.1. Projektowanie efektywnego katalizatora hydrogenacji tlenków węgla.....	31
2.5. Reakcje w fazie ciekłej	36
2.5.1. Cykliczne acetale	36
2.5.2. Synteza cyklicznych acetalu	38
3. CZĘŚĆ BADAWCZA.....	40
3.1. Metale przejściowe jako nanokatalizatory	40
3.1.1. Projektowanie układów katalitycznych w oparciu na analogii do układów opisanych w literaturze	40
3.1.1.1. Pd/Ni.....	40
3.1.1.2. Ru/Ni	41
3.1.1.3. Układy zawierające Re, Ru, Rh i Ir na krzemionce lub molibdenie	42
3.2. Preparatyka katalizatorów	46
3.2.1. Preparatyka katalizatorów nanometali na krzemionce	46
3.2.2. Preparatyka katalizatorów metodą transferową	49
3.3. Badania powierzchni i morfologii katalizatorów	49
3.3.1. Badania powierzchni krzemionki	50
3.3.2. Układy katalityczne na krzemionce	50
3.3.2.1. Struktura nano-Re/SiO ₂	51
3.3.2.2. Struktura nanoukładów katalitycznych na krzemionce.....	52
3.3.3. Układy katalityczne na nośniku metalicznym.....	56
3.3.3.1. Struktura nano-Pd/Ni.....	56
3.3.3.2. Struktura nano-Ru/Ni	59
3.3.3.3. Struktura nano-Ru/Mo.....	62
3.4. Badania aktywności nanokatalizatorów	64
3.4.1. Porównanie aktywności katalizatorów	64

3.4.2. Rozkład amoniaku.....	65
3.4.3. Metanizacja CO ₂	72
3.4.4. Acetalizacja glicerolu	75
3.5. Podsumowanie.....	86
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	88
4.1. Odczynniki stosowane do syntezy	88
4.2. Sprzęt i aparatura.....	88
4.2.1. Zastosowane techniki analityczne.....	89
4.3. Preparatyka nanokatalizatorów.....	91
4.3.1. Preparatyka nanometali na krzemionce.....	91
4.3.1.1. Otrzymywanie 1 % Pd _{NPs} /SiO ₂	92
4.3.1.2. Otrzymywanie 1 % Re _{NPs} /SiO ₂	93
4.3.1.3. Otrzymywanie 1 % Ru _{NPs} /SiO ₂	93
4.3.1.4. Otrzymywanie 1 % Rh _{NPs} /SiO ₂	94
4.3.1.5. Otrzymywanie 1 % Ir _{NPs} /SiO ₂	94
4.3.1.6. Otrzymywanie 1 % (ReRu) _{NPs} /SiO ₂	95
4.3.1.7. Otrzymywanie 1 % (ReRh) _{NPs} /SiO ₂	95
4.3.1.8. Otrzymywanie 1 % (ReIr) _{NPs} /SiO ₂	96
4.3.1.9. Otrzymywanie 1 % (RuRh) _{NPs} /SiO ₂	96
4.3.1.10. Otrzymywanie 1 % (RuIr) _{NPs} /SiO ₂	97
4.3.1.11. Otrzymywanie 1 % (RhIr) _{NPs} /SiO ₂	97
4.3.1.12. Otrzymywanie 1 % (ReRuRh) _{NPs} /SiO ₂	98
4.3.1.13. Otrzymywanie 1 % (ReRuIr) _{NPs} /SiO ₂	98
4.3.1.14. Otrzymywanie 1 % (ReRhIr) _{NPs} /SiO ₂	99
4.3.1.15. Otrzymywanie 1 % (RuRhIr) _{NPs} /SiO ₂	99
4.3.2 Preparatyka katalizatorów metodą transferową (1% Me _{NPs} /nośnik)	100
4.3.2.1. Otrzymywanie 1 % Pd _{NPs} /Ni	101
4.3.2.2. Otrzymywanie 1 % Ru _{NPs} /Ni.....	101
4.3.2.3. Otrzymywanie 1,5 % Ru _{NPs} /Ni lub innych stężeń.....	102
4.3.2.4. Otrzymywanie 1% Re _{NPs} /Mo	102
4.3.2.5. Otrzymywanie 1% Ru _{NPs} /Mo	102
4.3.2.6. Otrzymywanie 1% Rh _{NPs} /Mo	103
4.3.2.7. Otrzymywanie 1% Ir _{NPs} /Mo	103
4.3.2.8. Otrzymywanie 1% (ReRu) _{NPs} /Mo	103
4.3.2.9. Otrzymywanie 1% (ReRh) _{NPs} /Mo	104
4.3.2.10. Otrzymywanie 1% (ReIr) _{NPs} /Mo	104
4.3.2.11. Otrzymywanie 1% (RuRh) _{NPs} /Mo	104
4.3.2.12. Otrzymywanie 1% (RuIr) _{NPs} /Mo	105
4.3.2.13. Otrzymywanie 1% (RhIr) _{NPs} /Mo	105
4.3.2.14. Otrzymywanie 1% (ReRuRh) _{NPs} /Mo	105
4.3.2.15. Otrzymywanie 1% (ReRuIr) _{NPs} /Mo	106
4.3.2.16. Otrzymywanie 1% (ReRhIr) _{NPs} /Mo	106
4.3.2.17. Otrzymywanie 1% (RuRhIr) _{NPs} /Mo	106
4.4. Otrzymywanie cyklicznych acetalu	107

4.4.1. Otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) - DDM	108
4.4.2. Badanie zależności wydajności reakcji otrzymywania 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) – DDM od temperatury	109
4.4.3. Badanie zależności wydajności reakcji otrzymywania 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) – DDM od czasu	110
4.4.4. Badanie ilości cykli katalitycznych w reakcji otrzymywania 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) – DDM	110
4.4.5. Otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) – DDM w powiększonej skali.....	111
4.4.6. Otrzymywanie 2-etylo-2-metylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu - EMD	111
5.LITERATURA	113
6. Oświadczenie.....	131
7.1. DOROBK NAUKOWY.....	132
7.2. Zgłoszenia patentowe	132
7.3. Udzielone patenty	132
7.4. Udział w konferencjach naukowych	132
8. CURRICULUM VITAE.....	134

Stosowane skróty i akronimy

1% Me/nośnik – zapis taki określa przybliżoną masę nanocząsteczek metalu w stosunku do masy katalizatora (% wag.), np. 1% Pd/Ni określa, że 1% masy katalizatora stanowi nanopallad, natomiast 99 % masy stanowi nikiel.

t-Ni – nikiel techniczny

p-Ni – nikiel wysokiej czystości

% wag. – procent wagowy

α – konwersja, stopień konwersji

ppm – liczba części na milion (ang. parts per million)

TON – liczba cykli katalitycznych (ang. TurnOver Number)

TOF – częstotliwość cykli katalitycznych (ang. TurnOver Frequency)

XPS – (ang. X-ray photoelectron spectroscopy) rentgenowska spektrometria fotoelektronów

EDXRF – (ang. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy) rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją energii

SEM – (ang. Scanning Electron Microscope) skaningowy mikroskop elektronowy

TEM – (ang. Transmission Electron Microscope) transmisyjny mikroskop elektronowy

HRTEM – (ang. High Resolution Transmission Electron Microscopy) wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy

SDD – krzemowy detektor dryfu termoelektrycznego (ang. Silicon Drift Detector)

DDM – 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal)

DDL – 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan

OPE – 3-(2-oksynylopropan-2-ol)propano-1,2-diol

EMD – 1,3-dioxolano-2-etylo-2-metylo-4-metanol

EML – 2-etylo-2-metylo-5-hydroksy-1,3-dioksan

HBE – 3-(2-oksynylobutan-2-ol)propano-1,2-diol

2. CEL PRACY

Celem pracy jest badanie nowych, niestopowych nanokoniugatów metalicznych jako potencjalnych katalizatorów wybranych reakcji redukcji lub acetalizacji o dużym znaczeniu w chemii ochrony środowiska. W szczególności projektowałam nowe katalizatory oraz badałam niestopowe synergie metali w takich materiałach.

W badaniach skoncentrowałam się na nanokatalitycznych układach metali przejściowych, uwzględniając mono –, bi – i trój-metaliczne kombinacje następujących elementów: Re, Ru, Rh, Ir, Pd, Mo, Ni, SiO₂. Aby określić wszechstronność i wielofunkcyjność tych materiałów, obserwowano również zmiany reaktywności poszczególnych układów katalitycznych w zależności od typu prowadzonej reakcji. Preparatyka katalizatorów obejmowała wykorzystanie dwóch metod, a mianowicie metody impregnacji na krzemionce uzyskanej metodą zol-żelową [1] oraz metody transferowej [2].

Celem aplikacyjnym pracy jest ochrona środowiska poprzez wykorzystanie nowych katalizatorów heterogenicznych w procesach przemysłowych, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji metanizacji dwutlenku węgla, rozkładu amoniaku i acetalizacji glicerolu. Prowadzone badania mogą przyczynić się do rozwoju technologii odnawialnych źródeł energii (np. ogniwa wodorowe) jak również redukcji emisji CO₂ na rzecz metanu i konwersji odpadów przemysłowych w wartościowe surowce (np. glicerol pochodzący z produkcji biopaliw przekształcany w acetale). Ponadto wodór otrzymany na drodze rozkładu amoniaku może posłużyć w procesie uwodornienia CO₂ do metanu, łącząc te procesy w jeden ciąg technologiczny.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Wstęp

Mimo sceptycyzmu ze strony części polityków i lobby przemysłowego, rośnie świadomość zagrożeń płynących ze złej gospodarki zasobami ziemskimi, zwłaszcza zasobami energetycznymi oraz odpadami przemysłowymi. W ostatnich latach, w części krajów rozwiniętych przyjęto rezolucje dotyczące wprowadzania dyrektyw opartych na koncepcjach zrównoważonego rozwoju [3-5]. Wyczerpywanie zasobów oraz generowanie szkodliwych odpadów jest realnym problemem i zagrożeniem dla klimatu, jak również obecnego porządku świata [4]. Kraje rozwinięte, w szczególności kraje Europejskie [6] oraz część krajów azjatyckich [7] rozumie ten problem i zaczyna wdrażać rozwiązania, mające na celu redukcję negatywnego wpływu działalności ludzkiej na środowisko i poszukiwanie alternatywnych źródeł energii. Dzięki zmieniającym się trendom i rosnącej świadomości społeczeństwa, większą przychylnością, a co za tym idzie zwiększonymi nakładami, cieszą się wszelkie innowacje oraz badania, mające dostarczyć wiedzy i technologii niezbędnej do realizacji koncepcji zrównoważonego rozwoju [3-6].

2.1.1. Zielona chemia

Pojęcie zielona chemia (ang. green chemistry, sustainable chemistry) zaczęło pojawiać się w literaturze na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku (1990 r. Paul Anastas) [8]. Odnosi się do zmiany sposobu postrzegania przemysłu chemicznego i holistycznego podejścia do projektowania procesów technologicznych. Zielona chemia nie jest jednoznacznie zdefiniowaną dziedziną nauki, jak również nie powinna być utożsamiana wyłącznie z ochroną środowiska [6, 7]. Zielona chemia jest ideą zakładającą poszukiwanie ekonomicznie konkurencyjnych technologii przyjaznych dla ludzi i środowiska. Zmierza w kierunku eliminacji źródeł zanieczyszczeń w miejsce obniżania poziomu zanieczyszczeń przez oczyszczania ścieków, unieszkodliwiania i składowania odpadów. Koncepcja uwzględnia również modyfikacje istniejących procedur chemicznych, tak aby zwiększyć ich efektywność energetyczną i zmniejszyć ich negatywny wpływ na środowisko. Nowe związki chemiczne powinny być przyjazne dla środowiska. Jednocześnie konieczne jest tworzenie nowej chemii, w której związki te powinny działać skuteczniej i wydajniej. Ważne by technologie takie były także tańsze, bardziej ekonomiczne i prostsze [10-12]. Opracowywanie nowych związków chemicznych mogących zastąpić nieekologiczne odczynniki ma również pozytywny wpływ na

wzrost bezpieczeństwa produkcji, transportu i przechowywania różnych substancji [9-11]. Synteza, przetwarzanie i stosowanie związków chemicznych w ujęciu aktywizacji źródeł surowców odnawialnych wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju [4].

2.2. Kataliza heterogeniczna

Zastosowanie katalizatorów sprawia, że projektowanie bezpieczniejszych związków chemicznych oraz łagodnych dla środowiska rozpuszczalników jest znacznie bardziej efektywne. Technologie katalityczne to również jeden z postulatów Zielonej Chemii. Procesy katalityczne poszukiwane są w zasadzie w odniesieniu do wszystkich kierunków działalności chemicznej, poczynając od produkcji żywności i farmaceutyków, przez przedmioty i substancje codziennego użycia, po produkcję paliw i recykling odpadów [9, 13, 14].

Dzięki osiągnięciom katalizy heterogenicznej realna staje się możliwość spełnienia wszystkich wytycznych zielonej chemii [9]. Taka forma katalizy oferuje liczne korzyści, nie tylko zmniejszenie wymagań energetycznych, ale również ułatwia oddzielenie katalizatora i jego recykлизację [7, 13, 14]. Eliminuje się w ten sposób z ogólnej procedury problematyczne etapy rozdzielania reagentów przez np. destylację lub ekstrakcję, oraz zmniejsza się zużycie urządzeń przetwórczych. Jest to istotny aspekt, brany pod uwagę przy tworzeniu ciągłych procesów chemicznych. Dodatkowo, katalizatory heterogeniczne zwykle charakteryzują się dużo wyższą stabilnością wobec ekstremalnych warunków (np.: temperatury i ciśnienia), niż ich homogeniczne analogi [15, 17]. Katalizatory heterogeniczne nie wymagają dodatkowych rozpuszczalników lub współrozpuszczalników (ang. cosolvent), gdyż akt katalityczny zachodzi na granicy faz [13, 15, 16]. W praktyce katalizatory wykorzystywane przemysłowo najczęściej mają postać ciała stałego, zaś układy fazowe to ciało stałe – gaz lub ciało stałe – ciecz. Jest to szczególnie korzystne w odniesieniu do reaktorów przepływowych, gdzie system katalityczny jest immobilizowany w aparaturze, natomiast reagenty przepływają przez złożę [15, 17].

Katalizatory heterogeniczne posiadają niejednorodną strukturę i najczęściej przybierają formę centrów aktywnych zlokalizowanych na nośnikach. Centra aktywne to pewne fragmenty katalityczne składające się z jednego lub wielu atomów umieszczonych w konkretnej konfiguracji. Odpowiednia struktura centrum zapewnia komplementarność geometrii i struktury elektronowej, koniecznej dla przeprowadzenia reakcji [13, 15, 17]. Centra aktywne można podzielić na centra kwasowe i zasadowe (typu Bronsteda lub Lewisa) oraz centra redoks (jony o zmiennej wartościowości bądź centra tworzące kompleksy zdolne przenosić ładunek) [15]. Nośniki zapewniają integralność struktury i dostęp do miejsc aktywnych. Właściwości katalizatorów tego rodzaju zależą nie tylko od dobrze zdefiniowanego składu, ale również od

rozmiaru i rozmieszczenia centrów aktywnych na nośniku oraz od rozmiaru, kształtu i rozwinięcia powierzchni samego nośnika. W takich okolicznościach istotnym parametrem jest powierzchnia przypadająca na jednostkę masy. Na wielkość powierzchni składa się ogólna porowatość struktury, czyli występowanie wszelkiego rodzaju wnęk, otworów i tuneli [14, 15, 17].

Rozwój technik charakteryzacji powierzchni struktur, projektowania molekularnego i zaawansowanych metod syntezy pozwoliło na przejście od metody „prób i błędów” do świadomego kreowania efektywnych procesów katalitycznych [13, 15, 17].

Reakcja katalityczna obejmuje w przybliżeniu trzy główne etapy: adsorpcję, a następnie chemisorpcję na powierzchni katalizatora, reakcję przejściowego kompleksu aktywnego i desorpcję produktów z powrotem do pierwotnej fazy. Czynnikiem warunkującym inicjację procesu jest powinowactwo molekuł na powierzchni katalizatora do adsorpcji i chemisorpcji cząsteczek reagentów z fazy gazowej lub ciekłej. Szybkość procesu zależy od dyfuzji cząsteczek substratu na powierzchni katalizatora oraz dyfuzji produktu od powierzchni katalizatora. Zwiększenie szybkości procesu można uzyskać poprzez zwiększenie powierzchni międzyfazowej, czyli maksymalne rozwinięcie powierzchni katalizatora o struktury porowate, przy jednoczesnej minimalizacji rozmiarów ziaren katalizatora (rozdrobnienie) [15].

Najczęściej wykorzystywanymi nośnikami w katalizie heterogenicznej są glinokrzemiany, zeolity, węgiel aktywny i tlenki metali takie jak tlenek glinu, tlenek tytanu czy różne formy krzemionki [16, 18]. Tlenek glinu znajduje liczne zastosowania przemysłowe np. w reakcjach selektywnego utleniania, odwodorniania i krakingu [19]. Glinokrzemiany nadają się do reakcji izomeryzacji i krakingu, zaś w towarzystwie niklu są stosowane w procesach uwodornienia, podobnie jak silikażele. Selektywne uwodornienie realizowane jest również przy udziale rodu, palladu i platyny na węglu aktywnym [19, 20]. Zeolity były jednymi z pierwszych katalizatorów stałych badanych pod kątem zastosowania katalitycznego. Sprawdzają się w procesach rafinacyjnych i w syntezie organicznej. Należy nadmienić, iż nośniki nie są biernym elementem układu, ale również mogą brać udział w procesie jako kokatalizatory. Co więcej mogą funkcjonować jako samodzielne katalizatory, gdzie centra aktywne stanowią naraża i defekty struktury [15].

Do najpopularniejszych składników aktywnych należą tlenki metali i metale, jednak w przypadku narażenia katalizatora na zatrucie siarkowodorem [21] można stosować siarczki. Siarczki np. CoMoS i NiWS, powstają w wyniku aktywacji nasiarczającej wybranych katalizatorów metalicznych [22, 23]. Tlenki metali z kolei można podzielić na półprzewodniki (NiO, Cr₂O₃, MnO₂, BiO₃ – MoO₃) i izolatory (Al₂O₃, SiO₂, MgO) [21-24]. W niektórych

klasyfikacjach uwzględnia się również tak zwane kwasy w ciele stałym (WO_3/SnO_2 , $\text{MnO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, zeolity) [25-27].

2.2.1. Heterogeniczne nanokatalizatory metali przejściowych

Katalizatory, w skład których wchodzi aktywne elementy (cząstki) o rozmiarach nanometrycznych bądź submikrometrycznych są popularnie nazywane nanokatalizatorami. Średnia wielkość takich elementów waha się zwykle między 1 do 100 nm, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie maksymalnej dyspersji. Istnieje pewna zależność między wielkością cząsteczek katalizatora a jego aktywnością katalityczną. W większości przypadków aktywność rośnie odwrotnie proporcjonalnie do wielkości cząsteczek. Niektóre materiały wykazują bierność katalityczną w postaci makrostruktur, natomiast przejście do rozmiarów nanometrycznych skutkuje rozszerzeniem zdolności katalitycznych. Jest to spowodowane korzystnymi zmianami we właściwościach elektronowych na powierzchni atomów, które są zwykle zlokalizowane na krawędziach i narożach małych molekuł. Ponadto, reaktywność i selektywność nanokatalizatorów metali również jest silnie zależna od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych obecnych w nanocząsteczkach. Jest to stosunkowo nowy rodzaj katalizatorów, ale dzięki wysokiej selektywności, reaktywności i stabilności może zastąpić konwencjonalne katalizatory. W dodatku selektywność i reaktywność można modyfikować przez sterowanie morfologią nanokatalizatora [16, 17]. Generuje to duży potencjał dla czystych zastosowań energetycznych, takich jak: magazynowania i generowanie wodoru na potrzeby ogniw paliwowych [13, 17], oczyszczanie powietrza i wody oraz fotokataliza i fotowoltanika [17].

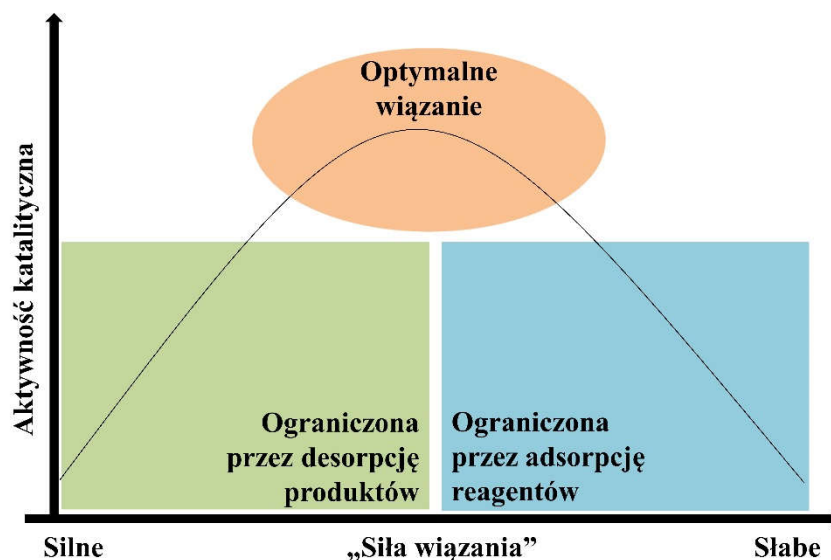
Metale przejściowe i ich związki są dobrze znane ze swoich właściwości katalitycznych [13, 16]. Aktywność katalityczna jest uwarunkowana zdolnością do przyjmowania kilku stopni utleniania i tworzenia kompleksów. Pierwiastki przejściowe posiadają elektrony walencyjne na orbitalu d, który zwykle nie jest do końca zapełniony. Z tego powodu metale tego bloku są dobrymi donorami elektronów [13, 21]. Przejście elektronu od katalizatora do substratu jest charakterystyczne dla katalizy typu utleniająco-redukcyjnego jak np. procesy uwodorniania, odwodorniania i utleniania. Większość metali tej grupy jest dobrymi katalizatorami redoks (np. Ni, Fe, Cu, Pt). Metale wykazujące wysoką aktywności chemiczną zwykle są użyteczne w procesach redukcji (Ni, Fe, Cu), natomiast w procesach utleniania mogą się utleniać pod wpływem temperatury. Dlatego w reakcjach utleniania wykorzystuje się metale szlachetne takie jak platyna, srebro i złoto [20, 21]. Tworzenie wiązań pomiędzy reagującymi cząsteczkami a atomami na powierzchni katalizatora wpływa na zwiększenie stężenia reagentów na

powierzchni katalizatora oraz osłabienie wiązań w reagujących cząsteczkach (energia aktywacji ulega obniżeniu). Rozpatrując właściwości poszczególnych metali przejściowych według lokalizacji w układzie okresowym, chemisorpcja z reguły maleje od lewej do prawej strony. Zależność ta może być istotna dla doboru odpowiedniego układu katalitycznego [15, 24].

2.2.2. Projektowanie katalizatorów

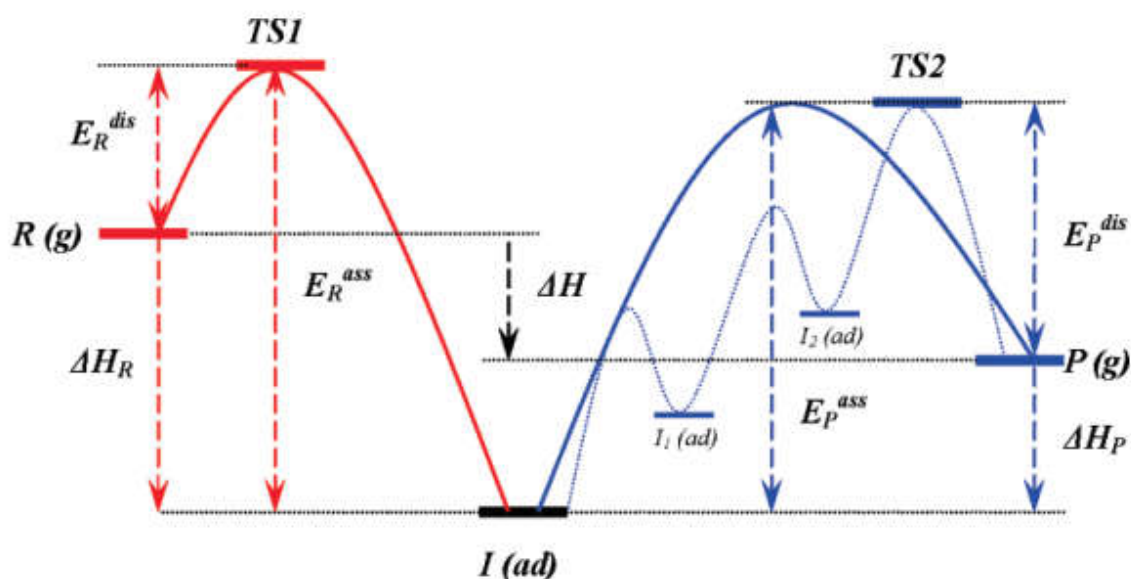
Aktywność katalityczna materiału w danej reakcji zależy od warunków procesu (temperatura, ciśnienie i stężenie reagentów) oraz od właściwości fizycznych i chemicznych potencjalnego katalizatora. Projektowanie efektywnego katalizatora heterogenicznego sprowadza się do rozwijania dwóch, uzupełniających się strategii. Pierwsza polega na ilościowej manipulacji centrami aktywności, zwykle poprzez rozwijanie powierzchni i zwiększenie zagęszczenia miejsc aktywnych. Druga strategia koncentruje się wokół jakościowej modyfikacji centrów aktywności [15, 28, 29]. O ile pierwsza strategia jest narażona na fizyczne ograniczenia ze strony upakowania centrów aktywnych na powierzchni [28], druga strategia oferuje szerokie spektrum badań synergii składników katalizatora. Przykładowo efekty synergiczne występujące w układach bimetalicznych wpływają na poprawę właściwości znanych katalizatorów poprzez częściowe zastąpienie często drogiego składnika (metal szlachetnego) przez tani składnik (inny metal z grupy przejściowej układu okresowego). Implikuje to dodatkowe korzyści, mianowicie redukcję kosztów katalizatora, a za tym idzie obniżenie kosztów całego procesu katalitycznego [15, 29].

W projektowaniu odpowiedniego układu katalitycznego przydatna jest znajomość reguły Sabatiera. Według reguły zasadzie Sabatiera istnieje optymalna „siła wiązania” pomiędzy efektywnym katalizatorem a reagentami. Jeśli oddziaływania z powierzchnią katalizatora są zbyt słabe, to reagenty nie są wystarczająco adsorbowane na powierzchni katalizatora i reakcja zachodzi słabo. Zbyt silne oddziaływania prowadzą do blokowania miejsc aktywnych katalizatora przez produkty pośrednie lub produkty. Umiarkowana siła adsorpcji charakteryzująca aktywny katalizator pozwala na uzyskanie maksymalnej szybkości reakcji. Graficzna reprezentacja zależności aktywności katalitycznej od niezdefiniowanej „siły wiązania” tworzy tzw. krzywą wulkaniczną (Rys. 1) [30, 31].



Rysunek 1. Schemat jakościowej reguły Sabatiera [30].

Problem stanowi zdefiniowanie „siły wiązania” jako deskryptora (zmiennej). W tym celu można wykorzystać zależność Brønsteda-Evansa-Polanyi’a (BEP). Zakłada ona liniową zależność między energią aktywacji elementarnych reakcji powierzchniowych a energią adsorpcji. Energia adsorpcji jest tutaj miarą siły wiązania, to znaczy energią zaangażowaną w proces wiązania cząsteczek reagentów z powierzchnią katalizatora [32, 33]. Energia aktywacji jest również liniowo skorelowana ze zmianą entalpii reakcji elementarnych [32]. Zależność BEP umożliwia empiryczny sposób szacowania parametrów kinetycznych z wartości termodynamicznych. Może ona posłużyć do wyznaczenia krzywej wulkanicznej [33]. Na ogół może istnieć kilka deskryptorów, w zależności od liczby różnych produktów pośrednich tworzonych na powierzchni. Jednak liczba niezależnych zmiennych jest ograniczona, ponieważ wartości energii adsorpcji dla wielu cząsteczek są od siebie zależne [13, 30, 34]. Dane wyjściowe, energię aktywacji i zmianę entalpii danej elementarnej reakcji można uzyskać na drodze obliczeń pierwszego rzędu metodami teorii funkcjonału gęstości (DFT) [32, 33].



Rysunek 2. Profil poziomów energetycznych modelowej reakcji katalitycznej. TS1 odpowiada stanowi przejściowej adsorpcji; TS2 to ostatni etap reakcji związany z powierzchnią; ΔH jest zmianą entalpii całej reakcji; Czerwona krzywa reprezentuje proces adsorpcji; ΔH_R to zmiana entalpii adsorpcji; E_R^{dis} to bariera adsorpcji; E_R^{ass} to bariera desorpcji; Przerywana, niebieska krzywa ilustruje wieloetapowe reakcje powierzchniowe i desorpcję; Ciągła, niebieska krzywa oznacza hipotetyczny jednoetapowy proces desorpcji; ΔH_P to zmiana entalpii desorpcji; E_P^{ass} to bariera hipotetycznej jednoetapowej desorpcji; E_P^{dis} to bariera hipotetycznej jednoetapowej adsorpcji [32].

Ilościowo, zależność między aktywnością katalityczną a energią adsorpcji dla niektórych reagentów można uzyskać również w oparciu o inne modele obliczeniowe. Przykładowo model mikrokinetyczny wykorzystuje równanie Arrheniusa do uproszczonego opisu szybkości reakcji i tworzenia hipotetycznej krzywej wulkanicznej. Jednak wyniki badań często nie pokrywają się z danymi eksperymentalnymi, szczególnie dla małych zmian powierzchni katalizatora [31, 34]. Takie nieścisłości w zakresie czułości i maksymalnej aktywności, można kompensować poprzez zastosowanie modelu kinetycznego wykraczającego poza zwykłą zależność Arrhenius. Dzięki temu możliwe jest badanie ogólnej wydajności reakcji katalitycznych [31]. Szczególnie obiecujące wydaje się połączenie podejścia deskryptorowego w celu objęcia szerokiego zestawu systemów w połączeniu ze szczegółowymi badaniami pojedynczych systemów. Dalszy rozwój teorii oraz metod eksperymentalnych pozwolą na bardziej szczegółową analizę zjawisk katalitycznych na powierzchniach materiałów i predykcje ich właściwości [31, 34].

2.3. Technologie otrzymywania nanomateriałów

Metody otrzymywania nanocząstek powinny charakteryzować się dobrą powtarzalnością właściwości produktu. Powinny umożliwiać powstawanie cząstek o żądanej morfologii i niewielkim rozrzucie wielkości. Korzystnym jest, aby wybrana metoda była równocześnie tania i w miarę możliwości prosta w realizacji. Wyróżnia się dwa podejścia otrzymywania cząstek o rozmiarze nanometrycznym. Pierwsze zawiera tak zwane metody odgórne – „z góry na dół” (ang. top-down). Są to metody miniaturyzacyjne, polegające na fizycznym rozdrabnianiu lub trawieniu materii do uzyskania odpowiednio małych rozmiarów. Drugie podejście zawiera tak zwane metody oddolne – „z dołu do góry” (ang. bottom-up). Polegają na budowaniu cząstek o odpowiednim rozmiarze z mniejszych elementów (atomów lub cząsteczek). Podejście oddolne zwykle umożliwia osiągnięcie lepszej dokładności i generuje mniej odpadów [35-37].

2.3.1. Ogólny przegląd metod.

Ze względu na układ fazowy, w jakim zachodzi proces, metody otrzymywania nanocząstek można podzielić na: metody w fazie ciekłej, metody w fazie gazowej i metody w fazie stałej [35, 36].

Metody otrzymywania nanocząstek w fazie ciekłej zwane również metodami mokrymi, polegają na kontrolowaniu procesów chemicznych zachodzących w roztworach [14]. Najczęściej stosuje się strącanie [38, 39], metodę zol-żel [36, 38], metody koloidalne [35, 40] i solwotermalne [35]. Są stosunkowo tanie, proste w realizacji i zwykle nie wymagają skomplikowanej aparatury. Problem może stanowić kontrola aglomeracji oraz samego procesu powstawania cząstek. W metodach strąceniowych, najczęściej do roztworu soli dodaje się czynnika strącającego, celem przekroczenia iloczynu rozpuszczalności danej substancji [35, 38]. Powstałe krystality mogą podlegać rekrystalizacji w procesie dojrzewania Ostwalda [38]. Cząstki wieloskładnikowe można uzyskać na drodze współstrącania [16, 35, 38], a powstały produkt może mieć strukturę jednorodną lub niejednorodną np. typu rdzeń-otoczka (ang. core@shell) [35, 37]. Istotnymi parametrami warunkującymi właściwości i morfologię produktów otrzymanych technikami mokrymi są m. in. pH, kolejność dodawania odczynników, temperatura, typ reaktora (np. ciągły lub okresowy, otwarty lub zamknięty) [14, 35, 40]. Monodispersyjne koloidalne nanomateriały powstają dzięki metodom koloidalnym. W przesyconym roztworze koloidalnym cząstki prekursora zaczynają szybko agregować tworząc homogeniczne zarodki, które powoli rosną do nanokryształów. Kryształy te rosną,

dopóki nie zostanie osiągnięta równowaga termodynamiczna wszystkich elementów [40]. W podobny sposób można uzyskać również micle, monowarstwy powierzchniowe lub dwuwarstwy lipidowe [35]. Nanocząstki uzyskane metodami koloidalnymi dla zastosowań w katalizie heterogenicznej wymagają immobilizacji na nośniku [14]. Proces zol-żel jest szeroko stosowany do produkcji krzemionki, szkła i materiałów ceramicznych ze względu na możliwość tworzenia czystych i homogenicznych produktów w łagodnych warunkach [41]. Umożliwia otrzymanie różnych kształtów materiału końcowego od monolitów przez włókna i powłoki do nanosfer [42, 43]. Szczególnie użyteczna w preparatyce katalizatorów heterogenicznych ze względu na możliwość uzyskania struktur o dużej powierzchni właściwej i porowatości [14]. Metody zol-żel zostaną przybliżone w następnym rozdziale. Natomiast metody solwotermalne stosowane są głównie do przeprowadzania substancji amorficznych w krystaliczne pod wpływem podwyższonej temperatury (powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika) i podwyższonego ciśnienia [35].

Metody otrzymywania nanocząstek w fazie gazowej stosuje się często do otrzymywania nanocząstek metali i tlenków metali. Można również uzyskać metale kapsułkowane w węglu lub nanorurki węglowe. Polegają na generowaniu par materiału, transporcie par na powierzchnię docelową oraz kondensacji par na podłożu wraz ze wzrostem powłoki. Wyróżnia się przede wszystkim fizyczne osadzanie z fazy gazowej – PVD (ang. Physical Vapour Deposition) oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej – CVD (ang. Chemical Vapour Deposition). Metody te posiadają wiele rozbudowanych wariantów [35, 36].

Metody otrzymywania nanocząstek w fazie stałej to głównie techniki oddolne, często stosowane do otrzymywania nanocząstek z minerałów takich jak glinki i metale. Są proste w realizacji, ale duży rozrzut wielkości cząstek i tendencja do aglomeracji stanowią znaczące ograniczenie [35, 36].

Istnieje jeszcze szereg innych technik otrzymywania nanocząstek, o których należałoby wspomnieć. Pierwszą z nich jest metoda samoorganizacji, służąca do tworzenia termodynamicznie stabilnych nanocząstek polimerowych i nanokompozytów. Kolejna metoda to wyładowanie łukowe, dzięki której otrzymuje się fulereny, nanokapsułki, nanorurki i węgliki metali, jednak ilość otrzymanego materiału jest niewielka, zaś sam proces ma charakter okresowy [35]. Następną grupą są techniki mikrofalowe [16, 35, 36], które zapewniają szybką oraz stosunkowo prostą syntezę i mogą towarzyszyć innym metodą. Nie wymagają stosowania wysokiej temperatury ani ciśnienia i minimalizują tworzenie się gradientu temperatur, za to zużywają dużo energii [35]. Metody wykorzystujące ultradźwięki [16, 35, 36] charakteryzują się szybszym przebiegiem reakcji i zapewniają dobre wymieszanie składników w łagodnych

warunkach [35]. Następną metodą wartą uwagi jest strącanie w płynach w stanie nadkrytycznym. Ponieważ jest stosunkowa droga wykorzystuje się ją na potrzeby medycyny np. do otrzymywania nanoleków i nanocząstek w diagnostyce [35]. Z kolei powlekanie obrotowe najczęściej stosuje się do otrzymywania powłok, rzadziej nanocząstek [35]. Istnieje jeszcze szereg takich metod jak: kontrolowana krystalizacja z amorficznych prekursorów [35], metody z udziałem mikroorganizmów [44, 45], reakcje w mikroemulsji [16] oraz metody elektrochemiczne [16, 35].

W przypadku nanokatalizatorów powyższe metody mogą służyć również do osadzania wytwarzanych nanocząstek bezpośrednio na nośnikach [14, 16, 35, 38, 40-44].

2.3.2. Otrzymywanie nanocząstek metali przejściowych.

Nanocząstki metali można otrzymać za pomocą wymienionych wyżej technik i ich kombinacji, w zależności od wymagań względem cech produktu oraz jego ilości. Najbardziej rozpowszechnione, szczególnie w katalizie, są metody chemiczne, polegające na redukcji soli metali w roztworze [40]. Synteza obejmuje redukcję jonów metalu za pomocą reduktorów chemicznych np. hydrazyny lub borowodorku sodu, a następnie tworzenie agregatów (zarodków) w wyniku zderzeń atomów. Nadmiernemu rozrostowi i aglomeracji powstających cząstek przeciwdziałają stabilizatory np. poliwinylpirolidon (PVP) [38] i chitozan [44]. Ze względu na wymagania sprzętowe rzadziej stosuje się metody fizyczne i fizykochemiczne, które wykorzystują np. wysoką temperaturę, ultradźwięki, światło lasera lub promieniowanie ultrafioletowe [44]. Ciekawą grupę stanowią metody biologiczne należące również do tzw. zielonych metod. Wykorzystują one m.in. mikroorganizmy (drożdże, grzyby, bakterie, okrzemki) lub wyciągi roślinne [44, 45]. Przykładowo bakterie mogą syntezować nanometale wewnątrz- lub zewnątrzkomórkowo przez redukcję enzymatyczną, natomiast okrzemki mogą odkładać zredukowane metale wewnątrz swojej ściany komórkowej, która jest bogata w krzemionkę [45]. Jednak problem tych metod stanowi konieczność usunięcia materiału biologicznego po syntezie [44].

2.3.3. Metoda zol-żel

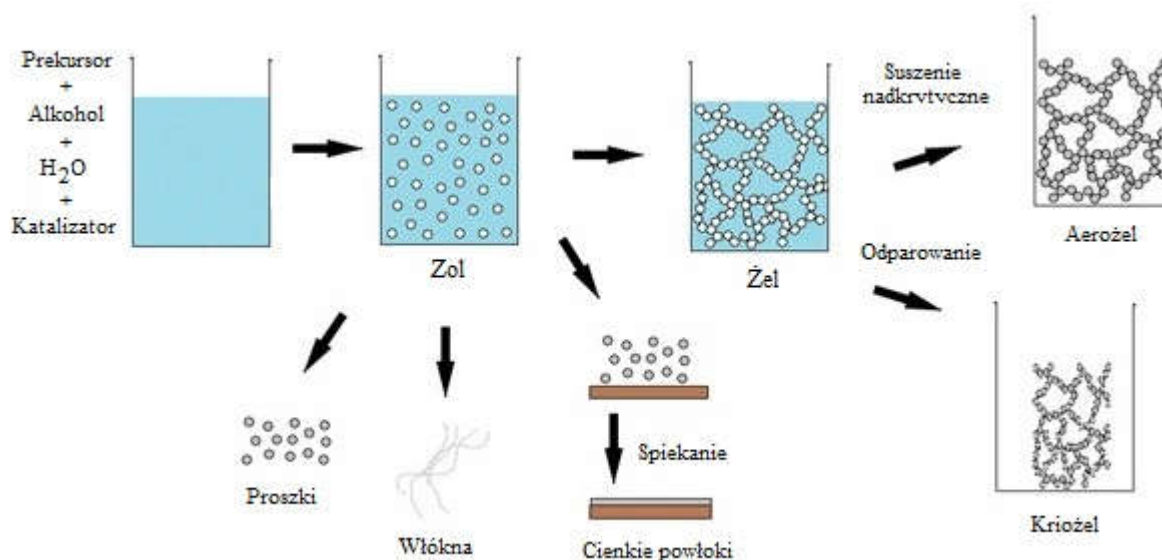
Każdy proces przebiegający w łagodnych warunkach w fazie ciekłej, polegający na przekształceniu prekursora molekularnego w docelowy związek tlenkowy, z uwzględnieniem reakcji kondensacji, zalicza się do metod zol-żel [41, 42]. Rozróżnia się metody zol-żel prowadzone w środowisku wodnym oraz bezwodnym [41]. W niniejszej pracy poruszone

zostaną jedynie zagadnienia związane z zastosowaniem metody zol-żel w środowisku wodnym, z uwagi na wykorzystanie metody Stöber'a w empirycznej części pracy.

a) Ogólny opis metody

W reakcji zol-żel roztwór prekursora przekształca się w nieorganiczne ciało stałe na drodze hydrolizy i polimeryzacji. Prekursorem jest na ogół nieorganiczna sól metalu (chlorek, azotan, siarczan) albo organiczna sól metalu np. alkoholany (wzór ogólny $M(OR)_n$, gdzie: M oznacza metal; R w grupie alkoholowej -OR oznacza rodnik alkilowy; n oznacza wartościowość metalu). Alkoholany metali są najpowszechniej stosowanymi prekursorami, ponieważ łatwo reagują z wodą. Woda pełni tu rolę zarówno rozpuszczalnika jak i ligandu [41, 46]. Alkoholany takich metali jak Si, Ti, Al, Zr są szeroko stosowane w przemyśle i stosunkowo niedrogie [41]. Procedurę rozpoczyna się od przygotowania homogenicznego roztworu reagentów. Następuje formowanie polimeru nieorganicznego – wysoce usieciowanego ciała stałego. Zhydrolizowane cząstki koloidu, zdyspergowane w cieczy (zol), w wyniku kondensacji tworzą sztywną i porowatą sieć nieorganiczną zawierającą fazę ciekłą (żel). Takie przekształcenie homogenicznego roztworu wymaga zastosowania odpowiedniego katalizatora, którym na ogół jest wodny roztwór kwasu lub zasady [41, 46]. Istotną rolę pełni zjawisko starzenia, na które składa się proces synerezy (wydzielania wody). Jest to okres między utworzeniem żelu a jego wyschnięciem [47]. Pozostawiony w roztworze żel (od 1 h do kilku dni), ulega dalszej hydrolizie i polikondensacji w wyniku czego następuje reorganizacja sieci. W konsekwencji zmieniają się strukturalne i chemiczne właściwości żelu, takie jak zmniejszenie porowatości oraz powierzchni właściwej, czy zwiększenie wytrzymałości na pękanie podczas suszenia [47, 48]. Otrzymany produkt wymaga usunięcia wody zamkniętej w strukturze żelu (w sieci porów) [42]. Istnieje wiele technik suszenia, stosowanych do produkcji stałych cząstek materiałów z fazy ciekłej np. Suszenie nadkrytyczne, suszenie sublimacyjne, suszenie rozpyłowe i suszenie termiczne [49]. Dzięki suszeniu w warunkach nadkrytycznych sieć nie zapada się i powstaje aerożel, rodzaj monolitu o niskiej gęstości [48]. Jeśli żel jest suszony w warunkach otoczenia, następuje kurczenie się porów i powstaje kserożel. Kserożele często są mikroporowate i mają większą gęstość oraz powierzchnię niż aerożele [42]. Pękanie podczas suszenia jest spowodowane kurczeniem się struktury. W przypadku struktur o małym przekroju, takich jak proszki, powłoki lub włókna, naprężenia są niewielkie i mogą być pomijane [48]. W trakcie żelowania gęstość gwałtownie rośnie tworząc ciało stałe. W trakcie suszenia żel traci ok 80 % objętości [50]. Wysuszony żel wciąż zawiera wysokie stężenie zaadsorbowanych grup hydroksylowych na powierzchni. Obróbka

termiczna (spiekanie) w zakresie 500-800 °C powoduje desorpcję grup hydroksylowych i stabilizację struktury [48]. Istnieje duża liczba parametrów reakcji, które muszą być ściśle kontrolowane celem uzyskania produktu o wymaganych właściwościach. Między innymi są to szybkość hydrolizy i kondensacji reagentów, pH, temperatura, metoda mieszania, proporcje składników, rodzaj i stężenie anionów [41].

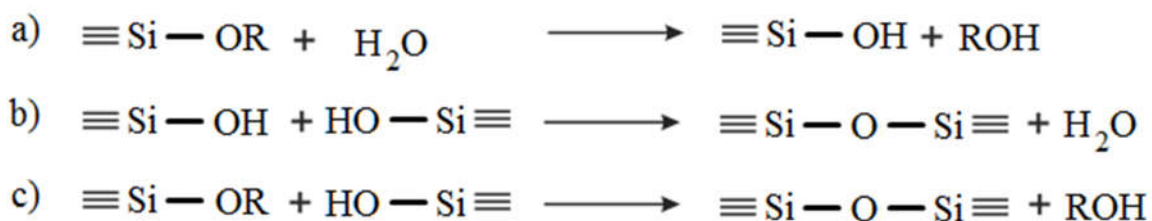


Rysunek 3. Etapy procesu zol-żel [41, 46].

b) Synteza krzemionki

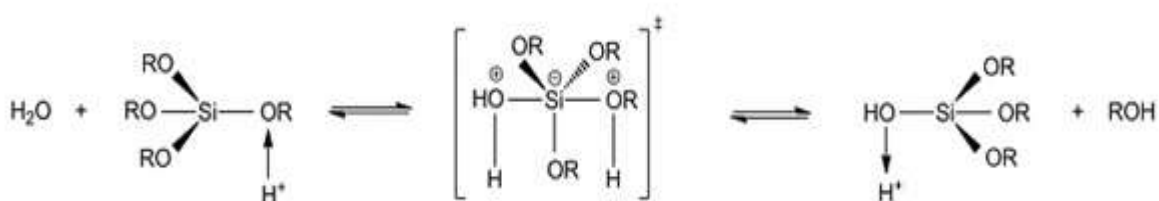
W przypadku alkoholów, podczas hydrolizy w wyniku nukleofilowego ataku atomu tlenu z cząsteczki wody następuje wypieranie grupy alkoksylowej (-OR) i jej uwolnienie w postaci cząsteczki alkoholu. Kondensacja dwóch cząsteczek zawierających grupy hydroksylowe przyłączone do atomu metalu prowadzi do powstania mostku tlenowego M-O-M i odejścia cząsteczki wody. Kondensacja cząsteczki zawierającej grupę wodorotlenkową z alkoholem również prowadzi do powstania mostku tlenowego M-O-M, ale produktem ubocznym jest cząsteczka alkoholu [41]. Hydroliza i polikondensacja zachodzą symultanicznie i są odwracalne będąc w nieustannym złożonym układzie stanów równowagi [46]. Produkt przejścia zol-żel jest nazywany alkożelem [42]. Aby otrzymać amorficzną krzemionkę SiO₂ najczęściej stosuje się alkoholany krzemu jako prekursor: tetrametoksylan (TMOS) o wzorze Si(OCH₃)₄ i tetraetoksylan (TEOS) o wzorze Si(OC₂H₅OH)₄ [14, 39, 42]. W trakcie hydrolizy alkoholów krzemu powstają częściowo zhydrolizowane produkty pośrednie silanole ≡Si(OH) oraz grupy etoksylowe CH₃CH₂O- (TEOS) i metoksylowe CH₃O- (TMOS). W wyniku kondensacji pomiędzy grupami silanolowymi lub między grupami silanolowymi

a alkoksylsilanami (grupami Si-etoksy/ Si-metoksy) tworzą się mostki (Si-O-Si), które w miarę postępowania procesu formują grupy siloksanowe (łańcuchy Si-O-Si-O-Si) tworzące trójwymiarową strukturę krzemionki [16, 42]. Jako katalizatory zwykle stosuje się kwasy nieorganiczne (np. HCl) i amoniak [42]. Wybór katalizatora determinuje środowisko reakcji, a co za tym idzie morfologię otrzymanej struktury. W zależności od pH mieszaniny powstają siloksany o różnej długości i stopniu rozgałęzienia łańcucha [46].

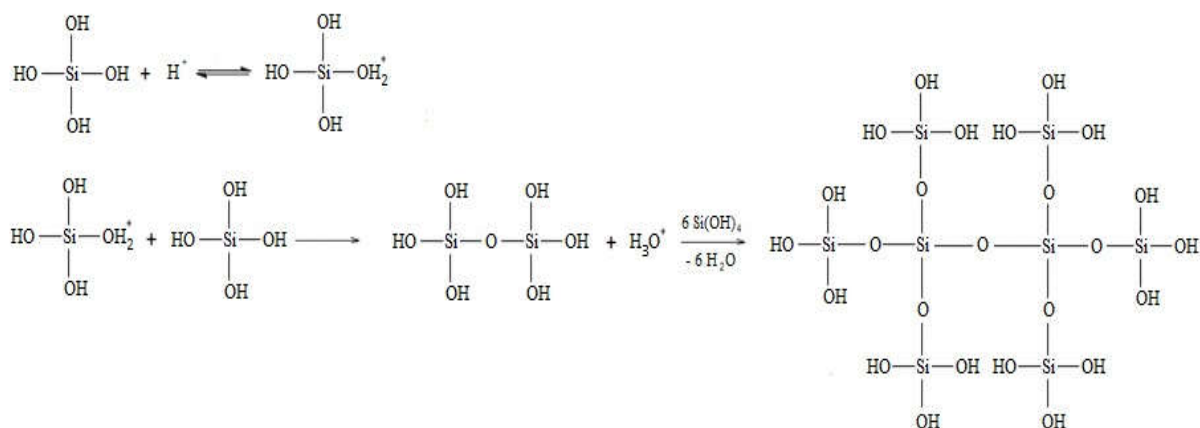


Schemat 1. Możliwe produkty reakcji a) hydrolizy i b), c) kondensacji w procesie zol-żel [41, 46].

W katalizie kwasowej hydrolizę poprzedza szybka protonacja w grupie –OR lub –OH [42, 46]. Przy niskim pH (szczególnie $\text{pH} < 3$ [46]) hydroliza zachodzi z większą szybkością niż kondensacja, a sieć polisiloksanowa ma tendencję do tworzenia liniowych, splątanych struktur żelowych o stosunkowo małej ilości rozgałęzień [42, 47]. Katalizowane kwasem kryształy zawierają wyższe stężenia adsorbowanej wody, grupy silanolowe i nieprzereagowane alkoksylowane grupy alkoksylowe [47].

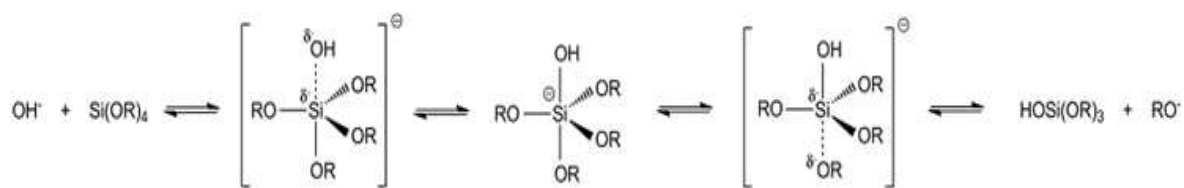


Schemat 2. Hydroliza katalizowana kwasem [42, 46, 50].

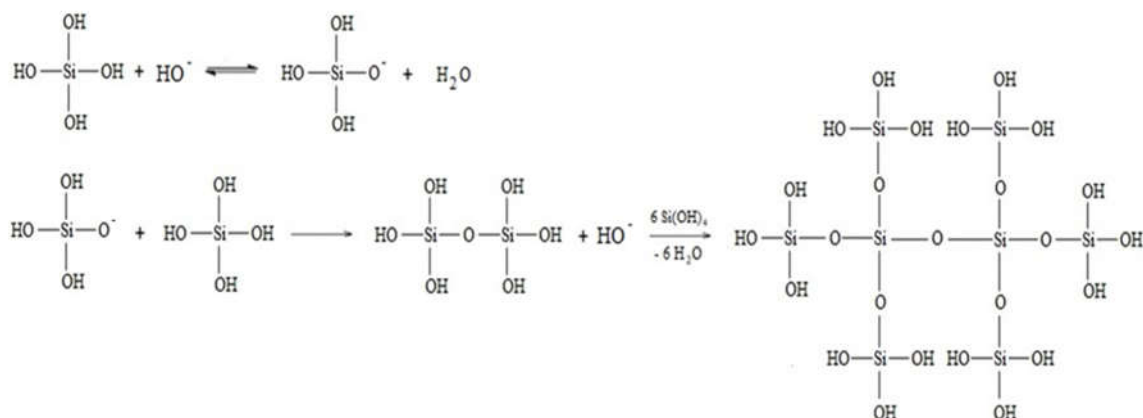


Schemat 3. Kondensacja w środowisku kwasowym [42, 46, 50].

W środowisku zasadowym hydrolizę poprzedza dysocjacja wody z wytworzeniem nukleofilowego anionu hydroksylowego, który atakuje atom krzemu [46]. Atom Si może być również atakowany przez silanolan [42]. Kondensacja zachodzi z większą szybkością niż hydroliza [47]. Skutkuje to rosnącą liczbą połączeń siloksanowych i powstaniem dużej liczby rozgałęzień [42, 47]. Z drugiej strony wysokie pH zwiększa rozpuszczalność krzemionki i powoduje depolimeryzację wiązań siloksanowych. Powstają monomery krzemionki, które są następnie przyłączane do większych struktur. Proces dojrzewania Ostwald'a powoduje wzrost cząstek [46].



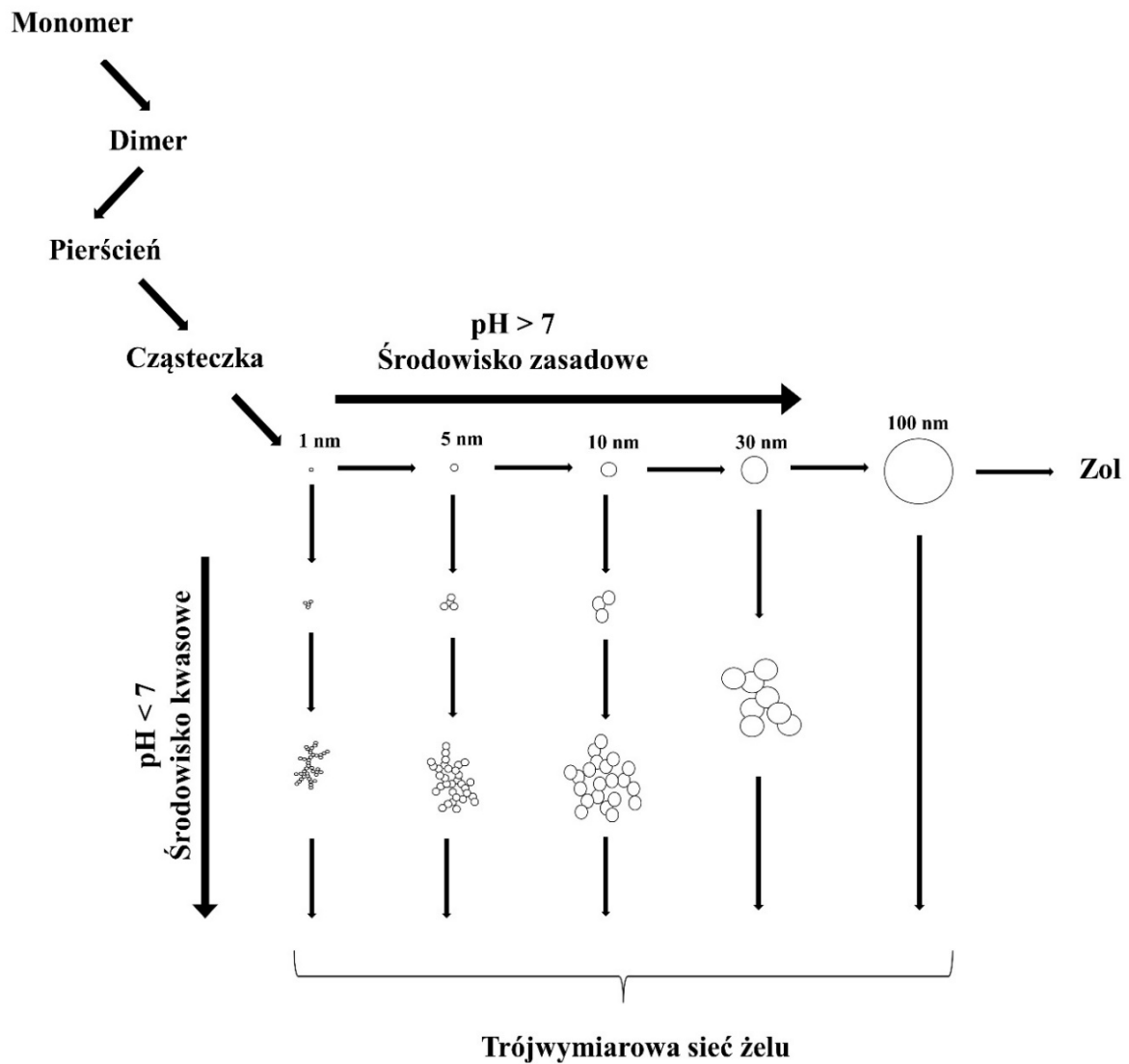
Schemat 4. Hydrolizy katalizowanej zasadom [42, 46, 50].



Schemat 5. Kondensacja w środowisku zasadowym [42, 46, 50].

Wysuszona krzemionka przed obróbką termiczną składa się z tetraedrycznych ugrupowań $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i licznych grup silanolowych Si-OH na powierzchni [44, 46]. Dzięki temu może być łatwo funkcjonalizowana za pomocą odpowiednich grup funkcyjnych [43]. Usunięcie powierzchniowych wiązań Si-OH z sieci porowej (dehydroksylacja) prowadzi do chemicznie stabilnego ciała stałego w postaci drobnej krzemionki [48].

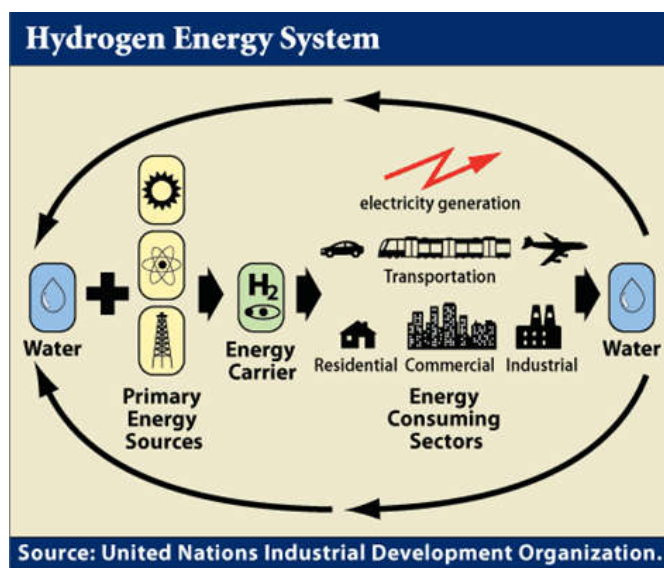
W jednoetapowej metodzie Stöbera (ang. One-step Stöber proces [51]) stosuje się amoniak jako katalizator reakcji hydrolizy TEOS, dzięki czemu można kontrolować zarówno morfologię, jak i wielkość proszków krzemionkowych. Powstaje sferyczna, wysokoporowa krzemionka o rozmiarach od 5 – 1000 nm [44, 49]. Końcowy rozmiar jest funkcją początkowego stężenia wody, alkoholu, alkoholanu krzemu i amoniaku, rodzaju alkoholanu, alkoholu oraz temperatury procesu [42, 44, 48].



Rysunek 4. Wpływ środowiska reakcji na rozwój struktury żelu [46].

2.4. Reakcje w fazie gazowej

2.4.1. Rozkład amoniaku.

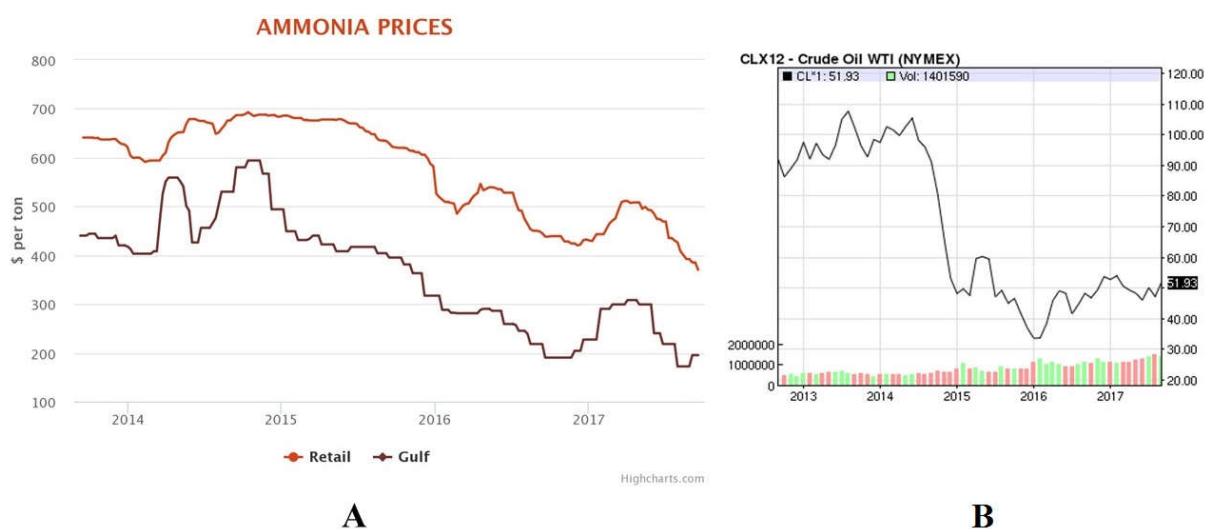


Rysunek. 5. Potencjał stosowania wodoru w przemyśle energetycznym [52].

Potrzeba eliminacji źródeł zanieczyszczeń powietrza oraz poszukiwania niezależnych źródeł energii prowadzi do poszukiwania alternatywnych paliw. Wodór może stanowić idealne paliwo przyszłości z uwagi na walory ekologiczne i ekonomiczne. W trakcie spalania uwalnia najwięcej energii spośród znanych paliw, wartość opałowa, szacowana jako energia przypadająca na jednostkę masy wynosi $120,7 \text{ kJg}^{-1}$ [9, 53]. Dla porównania wartość opałowa benzyny to ok. $42 - 44 \text{ kJg}^{-1}$ [54], zaś LPG to 43 kJg^{-1} [55]. Jednym produktem spalania wodoru jest woda, która jest nietoksyczna i przyjazna dla środowiska. Problematiczne są jednak transport i przechowywanie wodoru oraz jego tendencja do wycieku. Z powodu małej gęstości, dla aplikacji mobilnych, wodór w stanie gazowym wymaga kompresji, z kolei jako ciecz chłodzenia do temperatury 20 K (70 Kg/m^3) [9, 56]. Z tego powodu wodór może być stosowany jako paliwo w rakietach kosmicznych, gdzie ograniczenie stanowi masa, nie zaś objętość, natomiast w konwencjonalnym transporcie wymagałby nowej kosztownej infrastruktury. W dodatku szeroki zakres palności i wybuchowości mieszaniny wodoru i powietrza wzbudza obawy o kwestie bezpieczeństwa [9].

Powyższe trudności można ominąć, wykorzystując inne substancje jako nośniki wodoru. Takie rozwiązanie wymaga opracowania efektywnego systemu generującego wodór bezpośrednio w instalacji zasilanego urządzenia. Przez lata rozważano zastosowanie różnych substratów tego procesu, w tym etanolu [9], metanolu [57, 58], metanu [58, 59] oraz amoniaku.

Obiecujący wydawalby się tu etanol, jako że jest obecnie stosowany w Brazylii i Stanach Zjednoczonych w mieszaninach benzyny i bioetanolu. Jednak jego rozkład jest obciążony emisją dwutlenku węgla, zaś poszukiwania efektywnego układu katalitycznego nie przyniosły do tej pory zadowalających efektów. Nie dziwi zatem fakt, iż największe zainteresowanie badaczy poszukujących potencjalnego nośnika wodoru wzbudza amoniak. Możliwe korzyści z jego zastosowania są podkreślane w wielu publikacjach [57, 58, 60].



Rysunek 6. Komparatystyka cen giełdowych A – amoniaku (USD/tonę) [61] i B – ropy (USD/baryłkę, przykładowo cena 51,93 z sierpnia 2017r. [62] w przeliczeniu daje ok. 326,6 USD/tonę).

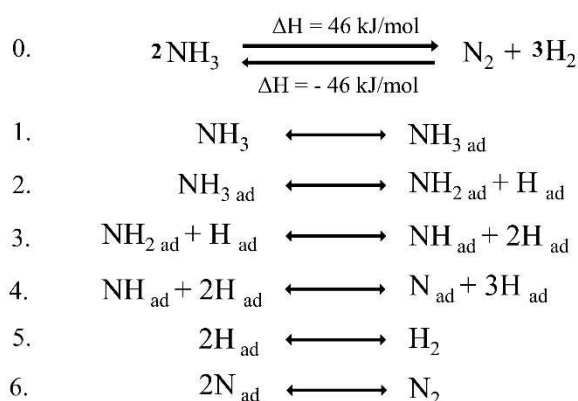
Jest produktem łatwo dostępnym i szeroko stosowanym na świecie. Można go bezpiecznie przechowywać i transportować. Charakteryzuje się niską toksycznością, niską palnością, wąskim zakresem wybuchowości oraz wysokim stopniem czystości, wynikającym z procedury produkcji. Głównym zanieczyszczeniem jest woda, która nie wywiera negatywnego wpływu na proces spalania [58, 63]. Na skalę przemysłową amoniak jest otrzymywany metodą Habera i Boscha w procesie bezpośredniej syntezy z pierwiastków [64]. Jest produktem stosunkowo tanim [58] (Rys. 6.), mimo że jego koszty są determinowane źródłem wodoru [64]. Zwykle wodór otrzymuje się w procesie parowego reformingu gazu ziemnego [65] (ok. 48 % światowej produkcji [66]), co stanowi ok. 75 % kosztów produkcji amoniaku [64]. Innym popularnym źródłem wodoru na potrzeby syntezy amoniaku jest proces gazyfikacji węgla (ok. 18 % światowej produkcji) lub obróbka substancji ropopochodnych (ok. 30 %) [66]. Włączenie odnawialnych źródeł energii do systemu pozyskiwania wodoru z wody poprzez elektrolizę jest szansą na obniżenie kosztów amoniaku. Co więcej, rozwój całego cyklu

obiegu wodoru w przemyśle energetycznym byłby również z punktu widzenia ekologii najkorzystniejszym rozwiązaniem [66, 67] (Rys. 5.).

Amoniak rozkłada się stosunkowo łatwo, bez konieczności stosowania pary lub tlenu, a produktami rozkładu są azot w neutralnej postaci oraz wodór [58, 63]. W przeciwieństwie do syntezy amoniaku, rozkład zachodzi już przy niskim ciśnieniu i może zachodzić bez udziału katalizatora w wysokich temperaturach (700 – 900 °C), choć z niską wydajnością [56]. W tej samej objętości amoniak zawiera 1,7 razy więcej wodoru niż ciekły wodór, co potęguje konkurencyjność rozwiązania [53]. Dla porównania w ciekłym, bezwodnym amoniaku wodór stanowi 17,65% masy, podczas gdy w ciekłym metanolu wodór stanowi 12,50 % masy [56, 68]. Szacuje się, że 250 – 300 \$/tonę amoniaku to ekwiwalent 1,4 – 1,7 \$/Kg wodoru [64]. Rozkład amoniaku jest znaną metodą przetwarzania gazów spalinowych pochodzących z gazyfikacji węgla lub biomasy, albo do wytwarzania wodoru w przemyśle chemicznym na skalę laboratoryjną. Amoniak jako paliwo pośrednie w mobilnych i stacjonarnych generatorach energii nie wytwarza zanieczyszczeń typowych dla paliw kopalnych, w tym tlenków węgla [54, 55, 58, 65].

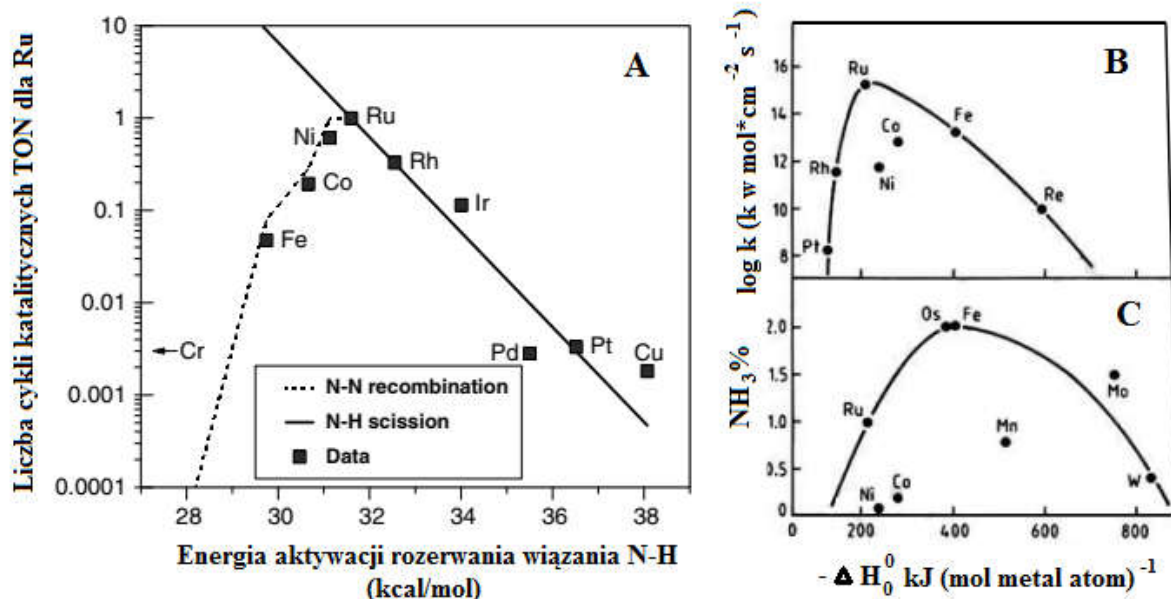
2.4.1.1. Projektowanie efektywnego katalizatora rozkładu amoniaku

Pomimo pozorów prostoty, rozkład amoniaku ma złożony mechanizm. Można go jednak w znacznym stopniu odwzorować w metodach obliczeniowych. Jest to proces endotermiczny i odwracalny. Jego mechanizm można przedstawić jako stopniową sekwencję reakcji odwracalnych, rozpoczynającą się od adsorpcji cząsteczki amoniaku na powierzchni katalizatora (Schemat 5) [63, 69].



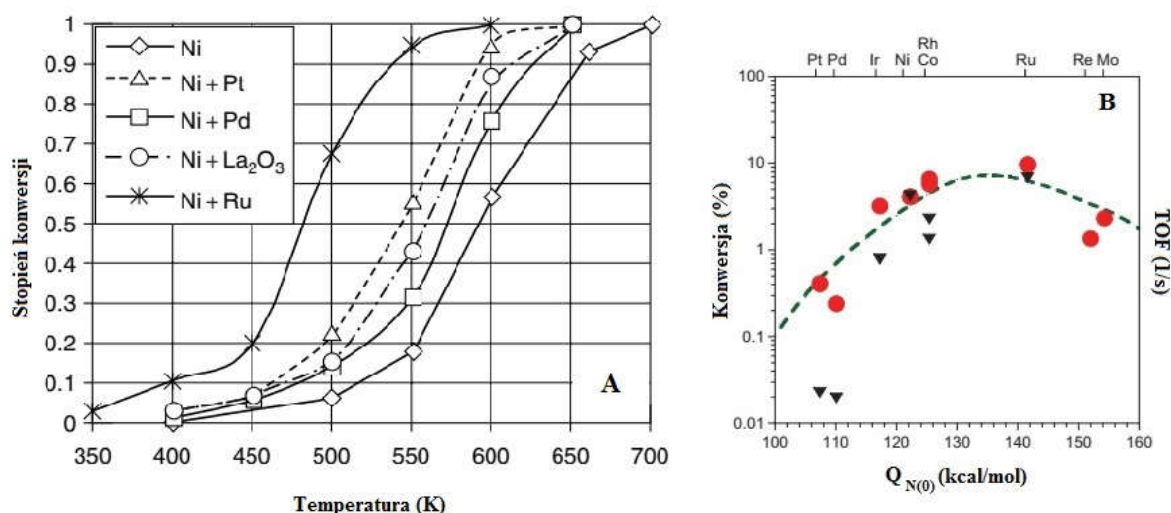
Schemat 5. Etapy rozkładu amoniaku na katalizatorze [53, 63, 69].

Synteza amoniaku jest dobrze opisanym procesem, dla którego przemysłowo wykorzystywany katalizator stanowi żelazo na tlenku glinu [13, 70]. Efektywny w procesie syntezy amoniaku katalizator nie jest najbardziej wydajnym w procesie rozkładu amoniaku z powodu różnych warunków reakcji [63, 71]. W latach 90 ubiegłego wieku wprowadzono na rynek nano-ruten na węglu aktywnym (Ru/C) przeznaczony do katalitycznej syntezy amoniaku [72]. W następnych latach badano inne metale przejściowe, tlenki metali i stopy, także jako potencjalne katalizatory rozkładu amoniaku [53, 69, 72-76]. Stosowane katalizatory wymagały prowadzenia procesu w wysokich temperaturach, w granicach 700-1100 °C [53], co utrudniało komercjalizację, ze względu na niekorzystny bilans energetyczny reakcji. Niższe temperatury procesu (500-1000 °C) uzyskiwano w skali laboratoryjnej, z wykorzystaniem metali szlachetnych [53, 58], jednak problem stanowiły w tym wypadku koszty katalizatora. Duży wkład w zrozumienie procesu i projektowanie katalizatorów wniosły metody obliczeniowe w tym teoria funkcjonałów gęstości DFT [69]. Niestety wyniki eksperymentów obliczeniowych są zależne od wstępnych założeń i uwzględniają tylko jeden parametr jednocześnie [63]. Zasadniczo uważa się, że adsorpcja azotu jest etapem limitującym szybkość reakcji syntezy amoniaku, podczas gdy etap limitujący szybkość reakcji rozkładu amoniaku zmienia się w zależności przyjętych założeń od danych wyjściowych [63, 77]. Badanie kinetyki reakcji wykazało, że ciepło chemisorpcji azotu jest dobrym deskryptorem do syntezy oraz rozkładu amoniaku. Energia wiązania atomu azotu do powierzchni katalizatora musi być wystarczająco silna, aby nastąpiło odwodornienie, ale na tyle słaba, by natychmiast po rekombinacji nastąpiła desorpcja [63, 69]. Ganley obliczył szybkość desorpcji azotu dla kilku metali przejściowych na podstawie energii wiązania azotu. Okazało się, że TOF wzrasta wraz z energią aktywacji rozerwania wiązania N – H dla metali Ni, Ca, Fe i Cr, podczas gdy maleje dla Rh, Pt, Ir, Cu i Pd. Wykazał on również rozróżnienie na metale szlachetne i nie szlachetne. Etapem limitującym szybkość reakcji w przypadku katalizatorów metali szlachetnych (Pt, Ru, Pd, Rh) jest rozpad wiązania NH, natomiast dla katalizatorów metali nie szlachetnych (Fe, Co, Ni) jest to desorpcja azotu [63, 77]. Zestawienie tych danych pozwoliło na skonstruowanie krzywej wulkanicznej (Rys. 7. A i Rys. 7. B) [63].



Rysunek 7. A – zależność szybkości rozkładu amoniaku na różnych metalach od względnej szybkości rozerwania wiązania N-H i rekombinacji N-N oszacowana na podstawie korelacji Blowersa-Masela [63]. B – zależność stałej szybkości reakcji rozkładu amoniaku od entalpii reakcji. C – zależność stopnia syntezy amoniaku dla różnych metali od entalpii reakcji [58].

Na rysunku 8. przedstawiono zależność stopnia konwersji od temperatury dla katalizatorów niklowych (A) oraz krzywą wulkaniczną rozkładu amoniaku (B). Konwersja amoniaku obliczono za pomocą metody modelowania mikrokinetycznego dla różnych katalizatorów metali przejściowych i zestawiono z wartościami częstotliwości cykli katalitycznych (TOF) dla danych doświadczalnych wykreślonych w zależności od energii wiązania azotu. Linia przerywana jest obliczana poprzez przyjęcie średniej energii oddziaływania i korelacji między energiami wiązania azotu i wodoru. Szczyt krzywej wulkanicznej dla energii wiążącej azot wypada w obrębie wartości ~ 134 kcal/mol. Wartość ta może być wykorzystana przy poszukiwaniu materiałów o pożądanej aktywności katalitycznej wobec reakcji rozkładu amoniaku [69].



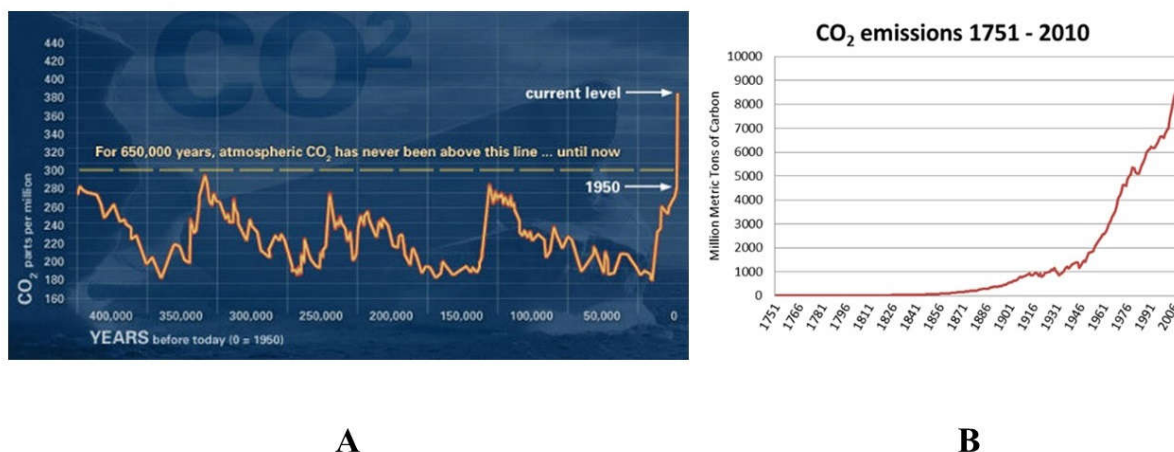
Rysunek 8. A – zależność stopnia konwersji od temperatury procesu dla niklu i niklu domieszkowanego metalami szlachetnymi, osadzonych na tlenku glinu [53]. B – krzywa wulkaniczna rozkładu amoniaku. Koła – Konwersja obliczona metodami mikrokinetycznymi (przy 850 K), trójkąty – częstotliwości cykli katalitycznych (TOF) (przy 850 K) wykreślonych w zależności od energii wiązania azotu ($Q_{N(0)}$) [69].

W innych badaniach Garcia-Garcia i wsp. badając kinetykę oddziaływań fizykochemicznych metodą TAP (ang. Temporal Analysis of Products) dla rutenu i irydu uznał, że najwolniejszym etapem jest rekombinacja atomów azotu [78].

Badania aktywności różnych materiałów wykazały, iż ruten odznacza się najwyższą aktywnością katalityczną spośród metali szlachetnych zarówno w syntezie jak i w rozkładzie amoniaku [9, 73]. Wśród pozostałych metali najlepsze wyniki odnotowano dla niklu, przy czym jego aktywność szacuje się na ok 40% niższą od rutenu [9, 53, 74]. Ponieważ koszty katalizatora są jedną z najistotniejszych kwestii w poszukiwaniu odpowiedniego katalizatora, nikiel wydaje się być idealnym kandydatem. Aktywność katalityczną dla wybranych, pojedynczych metali można przedstawić w następującym szeregu $Ru > Ir > Rh > Ni > Pt > Pd > Fe$ [69]. Możliwe są jednak układy bimetaliczne o aktywności wyższej niż sam ruten [53, 69, 73-76]. Udowodniono, że ważnym aspektem obok składu są wielkość i właściwości powierzchni katalizatora [9, 53, 57, 58, 60, 63, 69, 72-76]. Atsumi badał wpływ wielkości porów na aktywność niklu na krzemionce w zależności od temperatury i z uwzględnieniem zjawiska dyfuzji Kundsena [79]. Zhang i wsp. zaobserwowali wzrost aktywności nanokatalizatora Ni/Al_2O_3 po wzbogaceniu o lantan [73]. Stabilną strukturę typu core-shell, gdzie nano nikiel i ruten zostały zamknięte powłoką z porowatej krzemionki ($Ni@SiO_2$, $Ru@SiO_2$), opisał Yao i wsp. Przedstawili również wpływ na reaktywność katalizatora dodatku do struktury ceru i lantanu [74]. Wiele prac podaje przykłady stopów niklu i metali przejściowych takich jak molibden, kobalt czy platyna. Istotny wpływ nośnika na przebieg całego procesu podkreśla w swoich badaniach Choudhary [57].

Badał on aktywność rutenu, niklu i irydu na różnych nośnikach. W literaturze odnaleźć można również udane próby wykorzystania ultraprzepuszczalnych membran palladowych [69, 74], jak również nanorurek węglowych [74]. Wykorzystanie membran dodatkowo przesuwają równowagę reakcji rozkładu amoniaku w kierunku produktów poprzez usunięcie wodoru z obszaru reakcji [56, 68]. Stopy palladu i metali przejściowych, w szczególności niklu wykazują wysoką aktywność w wielu reakcjach jak np. reakcje utleniania i uwodornienia. Shan i wsp. w badaniach nanostopów niklu i palladu osadzonych na węglu, w kontekście utleniania tlenku węgla opisał synergię strukturalną tych układów [75]. Wiadomym jest, iż pallad ułatwia dysocjację cząsteczki wodoru, natomiast nie adsorbuje cząsteczki azotu [63, 74]. Mimo to badaczom z Japonii, dzięki modyfikacji powierzchni palladu udało się przeprowadzić z jego pomocą redukcję N_2 do NH_3 w obecności wodoru [76].

2.4.2. Hydrogenacja tlenków węgla



Rysunek 9. Poziom dwutlenku węgla w różnych okresach historii Ziemi. A – poziom CO₂ (podawanych w ppm) na przestrzeni 4 mln lat aż do 1950 r. = 0 (linia przerywana na poziomie 300 ppm przedstawia nie przekraczany wcześniej poziom CO₂) [80-81]. B – antropogeniczna emisja CO₂ od 1751 r. do 2010r podawana w milionach ton węgla [81].

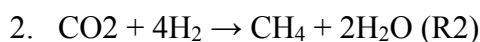
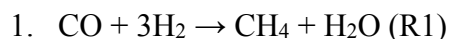
Rosnący poziom dwutlenku węgla w atmosferze uznaje się za przyczynę globalnego ocieplenia i wiążącymi się z tym zmianami klimatu [82-86]. Stężenie dwutlenku węgla w atmosferze w erze przed przemysłowej szacuje się na 280 ppmv, natomiast w roku 2010 wynosiło ono 386 ppmv i stale wzrasta [84]. Presja ze strony społeczeństwa na całym świecie do ograniczenia jego emisji, mobilizuje naukowców i różne gałęzie przemysłu do opracowania skutecznych systemów wychwytywania i utylizacji dwutlenku węgla [84, 85].

Na przestrzeni lat proponowano wiele różnych metod fizycznych i chemicznych w celu obniżenia emisji CO₂ na skalę przemysłową, jedną ze strategii jest "wychwytywanie i sekwestracja dwutlenku węgla" (CCS). Polega ona na wychwytywaniu dwutlenku węgla ze źródeł punktowych i późniejsze składowanie geologiczne, oceaniczne, mineralna karbonatyzacja lub zalesianie. Jednak w praktyce takie podejście prezentuje wiele wad z punktu widzenia gospodarki, bezpieczeństwa i wydajności metod [83, 85, 86]. Z punktu widzenia chemii proste składowanie CO₂ jest marnotrawstwem, CO₂ jest potencjalnym substratem do syntezy paliw odnawialnych lub innych wartościowych odczynników chemicznych [82-87]. Obecnie w przemyśle chemicznym wykorzystuje się tylko niewielki procent dwutlenku węgla. Jest wykorzystywany do syntezy mocznika, kwasu salicylowego i poliwęglanów [84]. Wychwycony dwutlenek węgla może być przekształcony na skalę przemysłową, w wyniku procesu uwodornienia, w węglowodory (np. metan) lub alkohole (np. metanol) [87, 88].

Jednym z bardziej interesujących produktów, które można otrzymać z dwutlenku węgla jest metan, z uwagi na zastosowanie jako paliwo oraz w niektórych procesach chemicznych [84, 85, 88]. Hydrogenacja CO₂ do metanu, zwana również metanizacją polega na redukcji w pełni utlenionego węgla do metanu i posiada pewne ograniczenia kinetyczne, między innymi wymaga wysokiej energii aktywacji, co wymusza zastosowanie odpowiedniego katalizatora do osiągnięcia zadowalającej szybkości i selektywności reakcji [84, 89]. Warunkiem zachowania idei ochrony środowiska jest korzystanie w procesie z wodoru uzyskanego przy pomocy odnawialnych źródeł energii [90].

2.4.2.1. Projektowanie efektywnego katalizatora hydrogenacji tlenków węgla

Redukcji dwutlenku węgla może być źródłem dużej liczby różnych produktów. W wyniku redukcji CO₂ może powstać na przykład tlenek węgla, kwas mrówkowy, formaldehyd, metan, metanol i olefiny. Reakcje te wymagają przeniesienia dużej liczby protonów i elektronów, jak również mogą angażować różne produkty pośrednie [28, 91-93]. Właściwy proces metanizacji ideowo ogranicza się do dwóch kluczowych reakcji, w których tlenek węgla i dwutlenek węgla są redukowane do metanu [90, 93].



Jest to przejście ośmioelektronowe, zaś produktem ubocznym jest woda. Podczas metanizacji obok reakcji zasadniczych mogą występować pewne reakcje uboczne (Tabela 1.). W przypadku tlenku węgla reakcja metanizacji może również zachodzić przy niższym stężeniu wodoru, gdzie stosunek H_2/CO wynosi 1 : 1, ale produktem ubocznym jest wówczas dwutlenek węgla (R3 w Tabeli 1.). Kolejną możliwą reakcją jest reakcja dysproporcjonowania tlenku węgla (R4 w Tabeli 1.), znana również jako reakcja Boudouarda [90, 94]. Uważa się, że odgrywa kluczową rolę w mechanizmie metanizacji, ponieważ węgiel powstający na powierzchni katalizatora jest produktem pośrednim dla powstającego metanu [90, 95]. Powstająca w procesie woda może reagować z tlenkiem węgla (R5 w Tabeli 1.) przesuwając tym samym równowagę reakcji w kierunku produktów [90, 94, 96]. Reakcje R1, R2 i R4 można uznać za trzy niezależne reakcje, natomiast pozostałe reakcje można opisać jako ich liniową kombinację (Tabela 1.) [90].

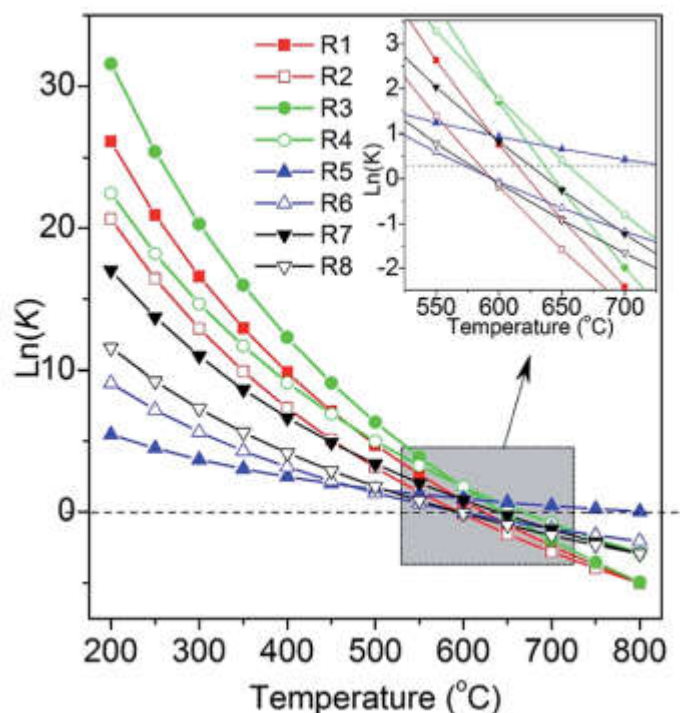
Tabela. 1. Najważniejsze reakcje mogące brać udział w procesie metanizacji tlenków węgla [90].

Nr reakcji	Schemat reakcji	$\Delta H_{298\text{K}}$ [kJ/mol]	$\Delta G_{298\text{K}}$ [kJ/mol]
R1	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.1	-141.8
R2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165.0	-113.2
R3	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247.3	-170.4
R4	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4	-119.7
R5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2	-28.6
R6	$2\text{H}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{CH}_4$	-74.8	-50.7
R7	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131.3	-91.1
R8	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90.1	-62.5

Na proces metanizacji wpływ mają takie czynniki jak temperatura, ciśnienie, stosunek molowy H_2/CO oraz H_2/CO_2 , obecność zanieczyszczeń, selektywności i wydajności katalizatora, a także osadzania węgla na powierzchni katalizatora [90, 97].

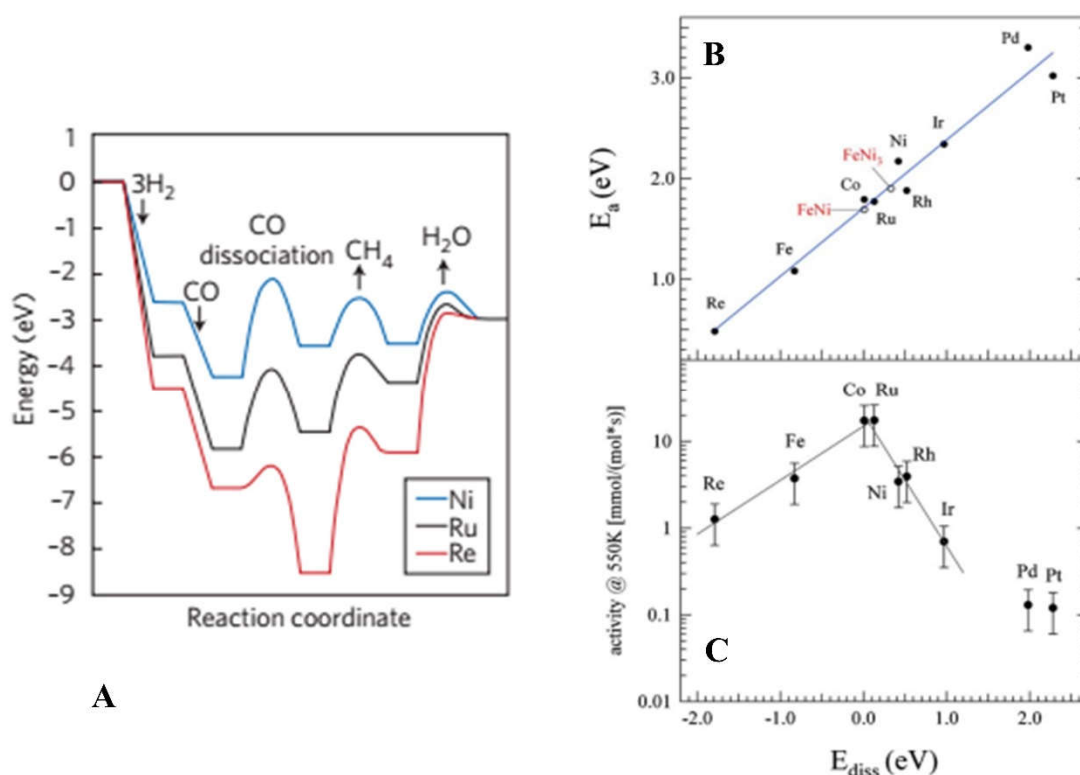
W zależności od temperatury procesu stałe równowagi reakcji biorących udział w metanizacji ulegają zmianie (Rys. 10). Korzystnym jest prowadzenie procesu metanizacji w niskich temperaturach (<400 °C) ze względu na egzotermiczny charakter zachodzących reakcji [90, 98, 99]. Jest to szczególnie istotne dla reakcji metanizacji tlenku węgla R1 i reakcji

metanizacji dwutlenku węgla R2, gdzie preferowana jest niska temperatura i wysokie ciśnienie. W niskich temperaturach (200-250 °C) głównymi produktami metanizacji dwutlenku węgla są metan i woda [90, 100]. Zaś proces zachodzi bardzo selektywnie w porównaniu z metanizacją tlenku węgla [90]. Podniesienie temperatury reakcji powyżej 450 °C skutkuje zwiększeniem udziału tlenku węgla jako produktu ubocznego. Jest to związane z przesunięciem równowagi woda – gaz. W dodatku proporcjonalnie do malejącej wydajności otrzymywania metanu wzrasta ilość nieprzereagowanego dwutlenku węgla oraz wodoru [93, 100].



Rysunek 10. Zależność stałych równowagi reakcji (K) obliczonych dla ośmiu reakcji zaangażowanych w proces metanizacji od temperatury [90].

Aby znaleźć efektywny katalizator metanizacji konieczne jest określenie deskryptora aktywności katalitycznej. Jedną z koncepcji sugeruje, że bariery energetyczne aktywacji CO oraz tworzenia CH_4 i H_2O są ściśle związane ze stabilnością C i O na powierzchni katalizatora (Rys. 11. A). Im wyższa jest stabilność, tym niższa będzie bariera energetyczna dysocjacji CO, a tym większa będzie bariera energetyczna tworzenia CH_4 i H_2O . Zgodnie z relacją Brønsted-Evans-Polanyi (BEP) energie te są liniowo skorelowane z energią aktywacji (Rys. 11. B). Dzięki tej zależności można utworzyć krzywą wulkaniczną między szybkością reakcji a dysocyjną energią chemisorpcji CO (Rys. 11. C). Energia dysocjacji CO jest zwykle wystarczającym deskryptorem dla aktywności katalitycznej różnych katalizatorów reakcji metanizacji [30, 97, 101].



Rysunek 11. A – diagramy energetyczne metanizacji CO dla niklu, rutenu i renu, z uwzględnieniem tylko najwyższych barier aktywacji hydrogenacji C i O [13]. B – Zależność Brønsteda-Evansa-Polanyi’a (między energią aktywacji a energią chemisorpcji dysocjacyjnej E_{diss}) dla dysocjacji CO na powierzchniach metali przejściowych oraz dwóch stopów. C – krzywa wulkaniczna metanizacji utworzona na podstawie aktywności katalitycznej metali na nośnikach, w odniesieniu do energii dysocjacji (E_{diss}) [97].

Nie jest jednoznacznie określone, czy mechanizm hydrogenacji dwutlenku węgla obejmuje tworzenie tlenku węgla (w stanie związanym z powierzchnią katalizatora) jako związku pośredniego [13, 90, 102]. W dużej mierze zależy to od właściwości badanego katalizatora. Przykładowo Eckle i wsp. badając produkty pośrednie i produkty uboczne reakcji metanizacji CO oraz CO₂ na katalizatorach rutenowych, potwierdzili możliwość dysocjacji CO₂ do CO w trakcie tego procesu [102]. Akamaru i wsp. przeprowadzili analizę DFT hydrogenacji dwutlenku węgla na katalizatorze Ru_{NPs}/TiO₂. Pokazali, że zaadsorbowany dwutlenek węgla może się przekształcić w tlenek węgla na skutek różnych reakcji o niemal takich samych barierach energii potencjalnej [103]. Natomiast inny mechanizm przedstawili Aldana i wsp. dla metanizacji CO₂ na katalizatorze Ni/CeO₂-ZrO₂. Wodór ulega tu dysocjacji bezpośrednio na niklu, podczas gdy dwutlenek węgla jest aktywowany na nośniku tworząc węglany, które można uwodornić do mrówczanu i dalej do grupy metoksyłowej [104].

Katalityczne uwodornienie dwutlenku węgla do metanu, znane jest także jako reakcja Sabatiera od nazwiska odkrywcy [84, 88]. Sabatier wykorzystał do tego procesu katalizator bazujący na niklu, co zaowocowało Nagrodą Nobla w 1912 roku [105, 106]. Od tamtej pory najlepiej poznanym katalizatorem w podobnych reakcjach jest właśnie nikiel osadzony na różnych nośnikach [84]. Okazuje się on być stosunkowo tani, aktywny i selektywny, szczególnie w postaci zredukowanej [9]. Najczęściej wybieranymi nośnikami są tlenki krzemu, ceru, cyrkonu oraz glinu w równych postaciach i z wszelkimi modyfikacjami [84]. Problem katalizatorów na bazie Ni jest jego dezaktywacja w niskich temperaturach zachodząca w wyniku interakcji cząstek metalu z tlenkiem węgla i formowania labilnego karbonyliku niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [84]. W odpowiednich warunkach jego rozkład termiczny zaczyna się powyżej 180 °C i wzrasta wraz z temperaturą [107]. Natomiast w temperaturze 423 – 523 °C (700 – 800 K) dezaktywacja może nastąpić na skutek odkładania się węgla na powierzchni katalizatora. Poniżej 477 °C (<750 K) na drodze polimeryzacji powstają kapsułkowe powłoki węglowodorowe, powyżej 452 °C (>725 K) tworzą się struktury węglowe przypominające druty, zaś powyżej 602 °C (>875 K) w wyniku rozpadu węglowodorów odkłada się węgiel pirolityczny [108].

Poszukiwania wydajnego układu katalitycznego prowadzono również wśród metali grupy przejściowej, zwłaszcza Fe [109, 110], Ru [87, 109, 111, 112], Rh [112, 113], Co [109], Os [92, 114], Pd [112, 115], Pt [112], Ir [92, 116] osadzonych na takich nośnikach jak TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 [84, 89].

Wpływ nośnika na aktywność, selektywność i właściwości adsorpcyjne badali między innymi Salymosi i wsp. W swojej publikacji opisali następującą sekwencję aktywności rutenu na trzech nośnikach $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{SiO}_2$ w reakcji metanizacji CO_2 [111]. Podobne wyniki zaprezentowali Vance i Bartholomew dla niklu: $\text{Ni}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni} > \text{Ni}/\text{SiO}_2$ [117]. W literaturze można znaleźć wzmianki dotyczące podniesienia aktywności katalitycznej przez modyfikację nośnika krzemionkowego [93].

Vannice i wsp. badając katalityczną metanizację CO uszeregował następujące metale osadzone na tlenku glinu w kolejności malejącej aktywności: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$ [9]. Ruten wykazuje tu wyższą aktywność niż nikiel [84, 89], jednak jest dużo droższy (Ni 10,99 \$/Kg, Ru 129 \$/Kg) [118]. Ruten może przyjmować 11 stopni utlenienia od -II do VIII i ma tendencje do tworzenia kompleksów o bogatej geometrii koordynacyjnej [119]. Takayuki i wsp. w swoim artykule porównuje ruten osadzony na tlenku tytanu wykonany metodą „mokrą” (klasyczną metodą impregnacji) i metodą „suchą” (w rozpylaczu bębnowym), pod kątem właściwości powierzchni. Katalizator wykonany drugą metodą charakteryzował się

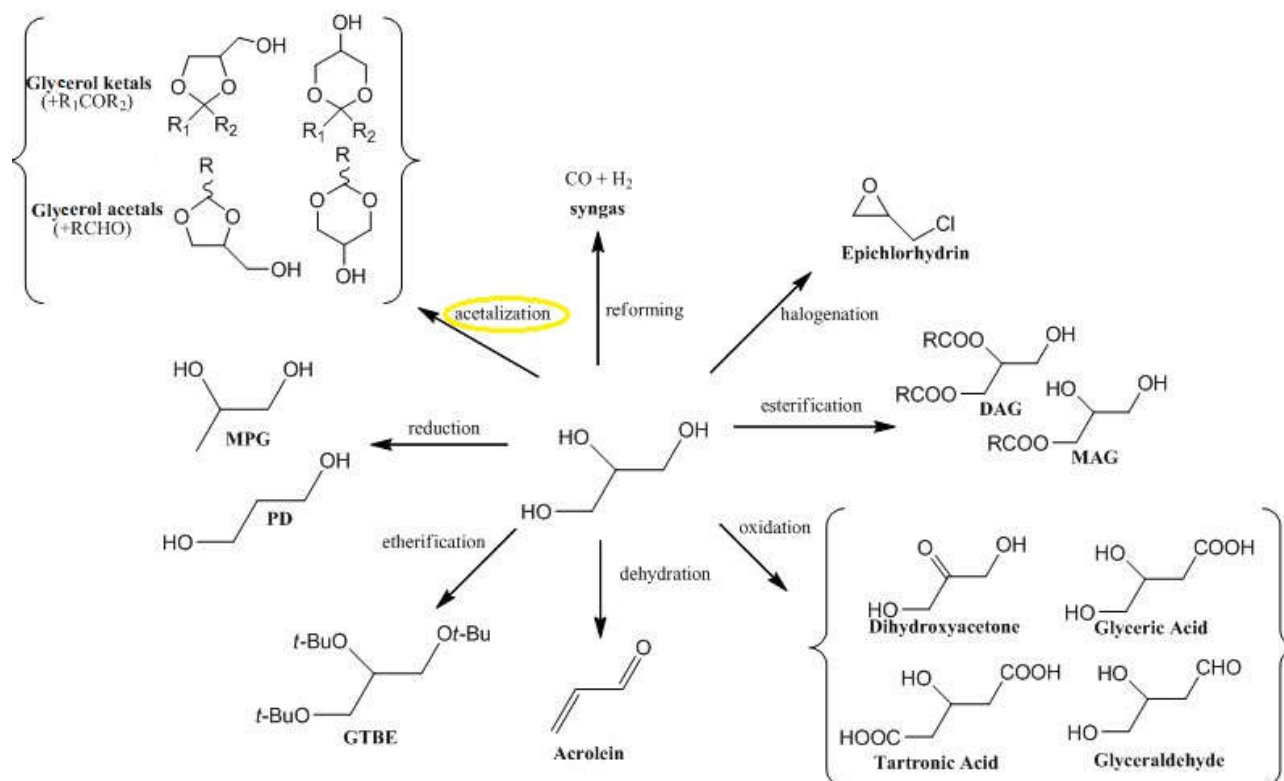
węższym rozkładem wielkości ziaren rutenu (2,5 nm) i osiągnięciem 100% wydajności w temperaturze o 220 °C niższej (w 160 °C, TON= 1.5 x 10⁻²) niż pierwszą metodą [85].

Rzadziej spotykane są katalizatory zawierające inne pierwiastki niż Ru i Ni, wykazujące wysoka wydajność i selektywność w wysokiej temp. np. Pd-MgO/SiO₂ (450 °C) [89], jednak wysoka temperatura procesu, a co za tym idzie koszty, eliminują je pod względem ekonomicznym. Rozwiązaniem mogą stanowić bimetaliczne układy katalityczne [84, 120]. Katalizatory bazujące na metalach szlachetnych (z wyjątkiem Pd) wykazują odporność na dezaktywację spowodowaną osadzaniem węgla oraz wysoką stabilność termiczną [59, 90, 92]. Wykorzystanie metali nie szlachetnych obniża koszty katalizatora i zwiększa dyspersję metalu szlachetnego przy jednoczesnym zachowaniu aktywności i stabilności termicznej [90, 93]. Do tej pory badane układy bimetaliczne najczęściej miały formę stopów [93, 97, 90].

Aktualnie hydrogenacja tlenków węgla jest obiecującym sposobem zmniejszenia emisji CO₂ poprzez produkcję cennych paliw [84, 88].

2.5. Reakcje w fazie ciekłej

2.5.1. Cykliczne acetale



Schemat 6. Wybrane reakcje jakim może ulegać glicerol oraz potencjalne produkty [121].

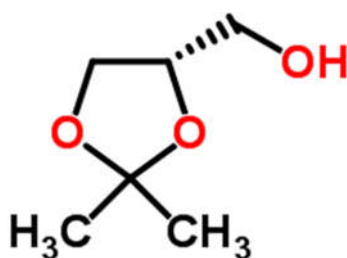
Recykliczacja przemysłowych produktów ubocznych przez stosowanie ich jako komercyjnie dostępne substraty umożliwia otrzymanie znaczącej liczby interesujących produktów chemicznych. Surowcem o dużym potencjale spełniającym założenia zielonej chemii jest glicerol. Na skalę przemysłową, glicerol, powstaje jako produkt uboczny reakcji transestryfikacji trójglicerydów z alkoholem w procesie produkcji biodiesla [122-124]. Stanowiło to w 2013 roku 62,96% światowej produkcji glicerolu, czyli 1,4 miliona ton [125]. Szacuje się, że w trakcie wytwarzania 10 kg biodiesla powstaje w przybliżeniu 1 kg surowego glicerolu (zanieczyszczanego metanolem, wodą, kwasami tłuszczowymi, solami i innymi). Właściwa utylizacja glicerolu warunkuje wzrost ekonomiczny w sektorze paliwowym (wzrost opłacalności produkcji biodiesla) [123, 124]. Trzy grupy hydroksylowe w achiralnym łańcuchu [124] dają szeroki wachlarz zastosowań jako blok budulcowy (ang. building block) w syntezie chemicznej [122]. Od kwasu winowego przez kwas cytrynowy, etanol, 1,3-propanodiol, 1,3-dihydroksyaceton, akroleinę, epichlorohydrynę po różne etery i estry [26, 124]. Najbardziej obiecującym procesem wydaje się konwersja do cyklicznych acetali na drodze kondensacji glicerolu ze związkami zawierającymi grupę karbonylową (takimi jak aldehydy, ketony) [122].

Cykliczne acetale, w zależności od wyjściowych substratów, mogą posiadać interesujące właściwości. Szczególnie istotne dla inżynierii tkankowej są biokompatybilność, biodegradowalność i nietoksyczność samych związków oraz produktów ich rozkładu [126, 127]. Dzięki temu mogą być wykorzystane jako podstawowe jednostki (mery) biopolimerów stosowanych w nowej klasie niewywołujących odpowiedzi zapalnej biomateriałach CAB (ang. Cyclic Acetal biomaterials) [126]. Dodatkowo takie polimery mogą posłużyć do produkcji hydrożeli [127] i leków [26, 124], w tym jako nośniki substancji aktywnych [126]. Produktami degradacji na drodze hydrolizy dla poszczególnych monomerów są odpowiednio terminalne grupy hydroksylowe i karbonylowe [126, 127].

Ponadto cykliczne acetale pochodzące z bio-surowców mogą pełnić rolę „zielonych” rozpuszczalników [122, 128, 129] i korozpuszczalników [129], zastępując tradycyjne, szkodliwe rozpuszczalniki pochodzenia petrochemicznego takie jak etery (np. eter glikolowy), anilina, glikol etylenowy, rozpuszczalniki aromatyczne i halogenowe [122, 129]. Mogą być dodawane w procesie polimeryzacji jako plastyfikatory [129], jak również koinicjatory w bimetalicznym systemie fotoinicjacyjnym (fotopolimeryzacja) [130] oraz służyć jako alternatywa dla surfaktantów lub półprodukty do ich syntezy [129]. Mogą być również stosowane jako dodatki koalescencyjne do lakierów i farb bazowych [128, 129] oraz jako środki opóźniające wysychanie powłok malarskich i werniksów [129]. Ze względu na większą stabilność wobec hydrolizy zasadowej oraz wobec czynników utleniających i redukujących

w porównaniu do acylowanych pochodnych, stanowią intratne produkty pośrednie do syntezy innych związków [130].

W grupie cyklicznych acetalu coraz większe zainteresowanie wzbudza szczególnie jeden związek, 2,2-dimetyl-1,3-dioxolane-4-metanol o nazwie handlowej Solketal (Rys. 12), będący pochodną gliceryny, zawierającą pięcioczłonowy pierścień w swojej strukturze [122, 131]. Solketal jest odczynnikiem wykorzystywanym w syntezie organicznej do wprowadzania glicerolu jako podstawnika, do łańcucha molekularnego w zabezpieczonej postaci [122]. Może być stosowany jako rozpuszczalnik, koalescent, plastyfikator i środek sprzęgający [122, 124]. Może pełnić rolę niedotłaków do oleju napędowego zmniejszając formowanie żywic, emisję CO, sadzy i węglowodorów powstających w trakcie spalania niskotemperaturowego jak również poprawia płynność paliwa w niskiej temperaturze [122, 124, 131]. Dodawany do benzyny może poprawiać stabilność procesu utleniania, pełniąc rolę środka przeciwstukowego, podnosząc tym samym liczbę oktanową [26, 124, 131].



Rysunek 12. Wzór strukturalny solketalu – 2,2-dimetyl-1,3-dioxolane-4-metanolu [132].

1.5.2. Synteza cyklicznych acetalu

Synteza cyklicznych acetalu jest dwuetapowym procesem równowagowym, zależnym od efektów elektronowych i sterycznych. Ogólna metoda zakłada reakcję związków karbonylowych takich jak aldehydy i ketony z polialkoholem lub ortoestrem, w obecności katalizatorów kwasowych. Mechanizm reakcji przewiduje produkt pośredni w postaci odpowiedniego hemiacetalu. Etapem limitującym szybkość całego procesu jest tworzenie kationu z protonowanego hemiacetalu [124, 133]. Środowisko reakcji musi być kwaśne i polarne, co sprzyja protonowaniu hemiacetalu oraz stabilizacji tworzonego kationu [133]. Domykanie pierścienia poprzez tworzenie wiązania C–O jest szybkie, ponieważ taka struktura jest faworyzowana kinetycznie [130]. Liczba członów powstałego pierścienia cyklicznego

acetalu jest zależna przede wszystkim od zastosowanego polialkoholu [133]. W przypadku glikolu jako substratu, mogą powstać pierścienie 5- i 6-członowe tworząc odpowiednio 1,3-dioxolan oraz 1,3-dioxan. Zwykle w wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę produktów, gdzie stosunek 1,3-dioxolan do 1,3-dioxan ściśle zależy od warunków procesu, takich jak temperatura, stosunek aldehydu lub ketonu do glicerolu, wybór rozpuszczalnika i katalizatora [124, 133]. Acetalizacja aldehydów może być prowadzona w obecności słabych kwasów, podczas gdy acetalizacja ketonów obok dużych ilości katalizatora wymaga zastosowania silnych kwasów [26].

Początkowo w reakcji acetalizacji stosowane były katalizatory homogeniczne, głównie mocne kwasy nieorganiczne takie jak kwas chlorowodorowy, kwas fosforowy (V), kwas siarkowy (VI), kwas fluorowodorowy, kwasy Lewisa (chlorek cynku) jak również kwasy organiczne np. kwas p-toluenosulfonowy [124, 133]. Odczynniki te są komercyjnie dostępne i pozwalają w pewnych przypadkach uzyskać wysoką wydajność (87 – 90%, 21 – 36 h) [124], mimo to potrzeba neutralizacji pH, oraz oczyszczania produktów reakcji obniża atrakcyjność ich stosowania. Wobec takich komplikacji katalizatory heterogeniczne, dzięki swoim korzystnym właściwościom, stały się obiektem wzmożonej eksploracji. Do najczęściej spotykanych kwasowych katalizatorów heterogenicznych reakcji acetalizacji należą: tlenki metali (Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2), żywice jonowymienne [133] (żywica diwinylobenzostyrenowa – amberylyst 15) [134], zeolity (Beta zeolit – Si/Al, H-BEA), mezoporowate glinokrzemiany (montmorylonit k-10), kwasy heteropolikrzemowe i kombinacje układów nanomolekularnych na różnorodnych nośnikach [133]. Przykładowo, acetalizacja glicerolu z butanonem, prowadzona z katalizatorem amberylyst 15 w 70 °C, przez 2 h, wymagała zastosowania dimetylosulfotlenku (DMSO) jako rozpuszczalnika i pozwoliła uzyskać ok 70% konwersji [134]. Z kolei Manjunathan i ws. uzyskali 86% konwersji glicerolu z acetonem oraz 98,5% selektywności, wykorzystując H-Beta zeolit jako katalizator (27 °C, 1 h) [135]. Jednak to nanoukłady w ostatnich latach wydają się wzbudzać największe zainteresowanie badaczy. Umbarkar i wsp. uzyskali 60% selektywności dla otrzymywania 6 członowego pierścienia przy 72% konwersji glicerolu w 100 °C (8 h) stosując toluen jako rozpuszczalnik oraz katalizator $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ [26]. Odmienne wyniki uzyskał zespół pod kierownictwem Mallesham'a, gdzie konwersja glicerolu z acetonem prowadzona była w temperaturze pokojowej, przez 3,5 h, z katalizatorem $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ i uzyskano 71% konwersji i 100% selektywności do 5 członowego pierścienia [136]. W dalszym ciągu poszukiwane są nowe, efektywne katalizatory w celu rozwijania tej gałęzi przemysłowej.

3. CZĘŚĆ BADAWCZA

3.1. Metale przejściowe jako nanokatalizatory

Celem przeprowadzenia badań opisywanych w niniejszej pracy wykonałam i szczegółowo scharakteryzowałam katalizatory heterogeniczne podane w tabeli 2. Syntezę i badania morfologii oraz składu katalizatorów, jak również ich aktywność w poszczególnych reakcjach chemicznych została opisana w kolejnych rozdziałach. Wybrane metale przejściowe w postaci nanocząstek nanosiłam na amorficzną krzemionkę, metaliczny nikiel lub metaliczny molibden.

Tabela 2. Katalizatory heterogeniczne uszeregowane według nośnika.

Katalizatory metal na nośniku		
Krzemionka	Nikiel	Molibden
1,0% Pd/SiO ₂	1,0% Pd/Ni	-
1,0% Re/SiO ₂	1,0% Re/Ni	1,0% Re/Mo
1,0% Ru/SiO ₂	1,0% Ru/Ni	1,0% Ru/Mo
1,0% Rh/SiO ₂	1,5% Ru/Ni	1,0% Rh/Mo
1,0% Ir/SiO ₂	1,0% Rh/Ni	1,0% Ir/Mo
1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	1,0% Ir/Ni	1,0% ReRu(1:1)/Mo
1,0% ReRh(1:1)/SiO ₂	-	1,0% ReRh(1:1)/Mo
1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	-	1,0% ReIr(1:1)/Mo
1,0% RhRu(1:1)/SiO ₂	-	1,0% RhRu(1:1)/Mo
1,0% RuIr(1:1)/SiO ₂	-	1,0% RuIr(1:1)/Mo
1,0% IrRh(1:1)/SiO ₂	-	1,0% IrRh(1:1)/Mo
1,0% ReRuRh(1:1:1)/SiO ₂	-	1,0% ReRhRu(1:1:1)/Mo
1,0% ReRuIr(1:1:1)/SiO ₂	-	1,0% ReRuIr(1:1:1)/Mo
1,0% ReRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	1,0% ReRhIr(1:1:1)/Mo
1,0% RuRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	1,0% RuRhIr(1:1:1)/Mo

3.1.1. Projektowanie układów katalitycznych w oparciu na analogii do układów opisanych w literaturze

3.1.1.1. Pd/Ni

Połączenie palladu i niklu jest dość popularne w katalizie heterogenicznej. W literaturze można znaleźć wiele doniesień o ich zastosowaniu w reakcjach różnego typu. Najczęściej badane układy bimetaliczne tych metali występują w formie stopów. Za równo nikiel jak i pallad krystalizują w układzie krystalograficznym regularnym, ściennie centrowanym (cF lub

ccf) [137], stąd częste występowanie w formie monokryształów. Stopy Pd-Ni były badane w takich reakcjach jak np. redukcja O_2 [138], reakcje hydrogenacji [139, 140], utleniania alkoholi i utleniania tlenku węgla [75]. Zwyczajnie opisywane stopy posiadają wyższy stosunek Ni do Pd i występują na nośnikach, takich jak np. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , C oraz na ich modyfikacjach [139-141]. Przykładowo Takenaka i wsp. otrzymali stop Pd-Ni na różnych nośnikach, m. in. na SiO_2 i badali jego zastosowanie w procesie reformingu metanu (w celu generowania wodoru i nanowłókien węglowych) [142]. Mukainakano i wsp. opisali stop Pd-Ni na tlenku glinu, otrzymany na potrzeby reformingu metanu, metodą współimpregnacji i impregnacji sekwencyjnej. Katalizator ten charakteryzował się obecnością pojedynczych atomów oraz grup atomów Pd na powierzchni stopu [143]. Nieco inną formę stanowią cienkie powłoki stopowe palladu i niklu przeznaczone do wykrywania wysokiego stężenia wodoru przez zmianę oporu kondensatora [144] oraz membrany ze stopu Pd-Cu-Ni na porowatym nośniku niklowym, projektowane do oddzielania wodoru generowanego w reakcjach [145]. Ciekawym rozwiązaniem technologicznym jest otrzymanie poprzez metody odlewnicze stopu Pd-Ni w postaci drucianej siatki i zastosowanie jej w reakcji utleniania amoniaku [146]. Wang i wsp. opisali z kolei układ zawierający nanocząstki palladu rozproszone na pianie niklowej jako potencjalne elektrody do ogniw paliwowych zasilanych etanolem [147]. Dużą popularnością cieszą się również układy PdNi występujące w formie układów typu rdzeń – otoczka (core – shell) [148]. Otrzymywanie takich struktur opisali np. Teranishi i Miyake. Monodispersyjne nanocząstki Pd/Ni o strukturze core – shell, uzyskano stosując technikę stopniowego wzrostu, w której nanocząstki Pd osiągały średnią wielkość ok. 2,5 nm [149]. Metin i wsp. również opisali monodispersyjne nanocząstki Pd/Ni o strukturze core – shell na nośniku grafenowym, ale były one badane w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura [150]. Son i wsp. opisali struktury z niklową otoczką na palladowym rdzeniu, palladową otoczką na niklowym rdzeniu oraz kombinacje Pd i Ni w rdzeniu i w otoczce. Układy te były testowane w reakcji sprzęgania Sonogashiry [151]. Natomiast Synergie Pd i Ni w układach nie stopowych opisywali również Nurunnabi i wsp. Katalizator $Pd/Ni_{0,2}Mg_{0,8}O$ był badany pod kątem odporności na odkładanie się węgla w trakcie reformingu metanu [152].

3.1.1.2. Ru/Ni

W katalizie heterogenicznej znane są połączenia rutenu i niklu, choć są znacznie rzadziej opisywane niż połączenia niklu z innymi metalami szlachetnymi. Ruten i nikiel krystalizują w różnych układach krystalograficznych, dla Ru będzie to układ heksagonalny (hcp), zaś dla

Ni regularny (ccf) [137]. Wobec tego częściej można spotkać zestawienie tych pierwiastków w formie polikryształów i zdyspergowanych mieszanin nanocząstek niż w formie konwencjonalnych stopów [153]. Zwykle układy bimetaliczne Ru-Ni są immobilizowane na klasycznych nośnikach takich jak tlenek glinu [154], tlenek tytanu [155] i krzemionka [156], choć coraz częściej pojawiają się doniesienia o zastosowaniu „nowoczesnych” nośników jak np. nanorurki węglowe [157] i grafen [158]. Przykładowo Mori i wsp. opisał zastosowanie nanocząstek Ru-Ni o średnicy 2,3 nm, rozproszonych na tlenku tytanu w ogniwach paliwowych [159]. Zhen i wsp. otrzymali metodami współimpregnacji i impregnacji sekwencyjnej bimetaliczny układ nanocząstek Ni-Ru rozproszonych na tlenku glinu, testowany w reakcji metanizacji CO₂ [120]. Podobnymi metodami wykonano katalizator uwodornienia ligniny, gdzie nanocząstki Pd_{0,15}Ni_{0,85} posiadały średnią wielkość ok. 2 nm [160]. Nanocząstki Ru-Ni na mezoporowatym węglu w reakcji hydrogenacji kwasu lewulinowego opisali Yang i wsp [161]. Monodispersyjne nanocząstki Ru-Ni badane były także w reakcji rozkładu borazonu [162]. Na potrzeby tej samej reakcji Chen i wsp. otrzymali magnetyczne nanostruktury typu core – shell Ni@Ru [163]. Natomiast Cao podobną strukturę osadził na grafenie [158]. W literaturze rzadko pojawiają się doniesienia na temat zastosowania Ni jako nośnika. Bagchi i Bhattacharya otrzymali metodą galwanostegii katalizator Ru-Pt osadzony na folii niklowej, na potrzeby elektrodowego utleniania etanolu [164]. Z kolei Hansgen opisał katalizator składający się z monowarstwy Ni napyłanej na oczyszczonej powierzchni Ru [165]. Mimo to w literaturze częściej pojawia się układy katalityczne zawierające ruten w formie domieszki dla niklu osadzonego na nośniku [166].

3.1.1.3. Układy zawierające Re, Ru, Rh i Ir na krzemionce lub na molibdenie

a) kombinacje Re, Ru, Rh, Ir na krzemionce

Katalizatory zawierające metale szlachetne osadzone na nośnikach są szeroko stosowane w różnych reakcjach katalitycznych. W tym rozdziale przedstawiam przykłady katalizatorów heterogenicznych o podobnym składzie, których opis jest dostępny w literaturze.

Ruten, ze względu na wysoką aktywność w różnych procesach chemicznych, jest dosyć często badanym metalem szlachetnym. Ruten osadzony na różnego typu krzemionce (Ru/SiO₂) był do tej pory systematycznie badany w procesie metanizacji tlenków węgla [100, 167, 168], otrzymywania gazu syntezowego z metanu [169-171] lub w reakcjach hydrogenacji np. uwodornianie etanu [172] uwodornienie liniowych i rozgałęzionych pochodnych butanu [173], uwodornienie benzenu [174, 175] oraz w innych reakcjach, między innymi hydrolizie glicerolu

[167, 168], konwersji glukozy do sorbitolu [178] i utlenianie aniliny [179]. Li i wsp. opisali syntezę nano-Ru domieszkowanego potasem, otrzymanego metodą impregnacji na krzemionce płomieniowej i jego zastosowanie w procesie rozkładu amoniaku [180]. Rozkład amoniaku był też wielokrotnie badany z wykorzystaniem katalizatora o strukturze core-shell (nano-Ru@SiO₂) [73, 181, 182].

Iryd na nośniku krzemionkowym (Ir/SiO₂) został wykorzystany w takich reakcjach jak: utlenianie aldehydu krotonowego [183, 184], uwodornienie aldehydu cynamonowego [185], 4-fenylo-3-buten-2-onu [185], pirogronianu etylu [186], cykloheksanu [187], glicerolu [188] oraz w reakcjach asymetrycznej hydrogenacji, gdzie powierzchnia Ir była modyfikowana odpowiednimi enancjomerami [189-191]. Sawamura i wsp. opisali w swoich badaniach oborylowanie pochodnych fenolu za pomocą kompleksu Ir immobilizowanego na krzemionce [192] oraz borylowanie grup heteroarylowych na tym samym układzie katalitycznym [193]. Natomiast Hu i wsp. analizowali zjawisko adsorpcji i desorpcji wodoru na powierzchni Ir osadzonego na powierzchni krzemionki [194].

Mniej popularne są układy, w których Re bez domieszek stanowi składnik aktywny, osadzony na nośniku. Szymura i Paryczak w swoich badaniach analizowali rozpad dużych kryształitów (>10 nm) pod wpływem energii odkształcenia warstwy tlenkowej, utworzonej na powierzchni Re w wyniku starzenia katalizatora Re/SiO₂ [195]. Vinichenko i wsp. porównywali aktywność metali na tlenku glinu i na krzemionce w reakcjach konwersji metanu oraz n-pentanu. Opisane przez nich katalizatory Re/SiO₂ oraz Ir/SiO₂ charakteryzowały się dużym rozrzutem wielkości nanocząstek metalu na nośniku (Re: 0,5 – 3 nm; Ir: 1 – 10 nm) i występowaniem aglomeratów (Re: 5 – 30 nm; Ir: 13-130 nm) [196]. Natomiast Leiva i wsp. porównywali aktywność różnych form renu na krzemionce (Re/SiO₂ i ReOx/SiO₂) w reakcji hydrodeoksygenacji 2-metoksyfenolu [197].

Rod osadzony na krzemionce (Rh/SiO₂) był badany w takich reakcjach jak otrzymywanie gazu syntezowego z metanu [170], konwersja CO do metanolu [171, 198], metanizacji CO [113, 199] oraz CO [113, 200], konwersje glicerolu do propanodiolu [201], synteza kwasu octowego z metanu i CO₂ [202], rozkład podtlenku azotu [203], bromowanie metanu [204], hydroformylowanie etylenu i uwodornianie p-toluidyny [205]. Han i wsp. modyfikowali powierzchnię katalizatora Rh/SiO₂ poprzez przyłączenie chiralnych ligandów, na potrzeby reakcji hydroformylowania olefin [206]. Z kolei Krier i wsp. badali zastosowanie układu typu core-shell Rh@SiO₂ w reakcji uwodornienia 1,3-butadienu [207].

Dostępne w literaturze układy bimetaliczne rutenu i irydu występują w różnych formach i konfiguracjach. Katalizatory na nośniku krzemionkowym Ru-Ir/SiO₂ są wykorzystywane w takich reakcjach jak hydrogenacja CO [208] czy uwodornienie butanu [209]. Zdecydowanie częściej wykorzystuje się te metale w elektrokatalizie jako elektrody Ru-Ir/TiO₂: elektrochemiczne utlenianie amoniaku [210], elektroliza wody w celu generowania wodoru [211, 212] elektroliza roztworów soli w celu generowania gazowego chloru [213]. Układy rutenu i irydu często występują również w formie tlenków (Ir_xRu_{1-x}O₂, Ru_xO) [213-215]. Oprócz krzemionki i tlenku tytanu jako nośniki stosuje się też polimery [216] i inne tlenkach np. Ru-Ir/ZnO wykorzystany w reakcji uwodornienia aldehydu krotonowego [217]. Mogą występować również w formie stopów Ru-I [212, 218].

Połączenie bimetaliczne Ru-Re badali między innymi Ma i He. Wykorzystali oni przy tym różne nośniki tlenkowe, zaś aktywność katalityczną badali w reakcjach konwersji glicerolu do propanodiolu [219]. Opisali również reakcję hydrolizy glicerolu do glikolu propylenowego na katalizatorze Ru-Re/SiO₂, gdzie Ru występował w formie metalicznej, zaś Re w formie tlenków [176, 220]. Natomiast Chu i McMillan badali nadprzewodnictwo bimetalicznych stopów w tym Ru-Re [221].

Nanocząstki rutenu i irydu na nośnikach tlenkowych są rzadko opisywane. Yen i wsp. przedstawili syntezę nanocząstek Ru-Rh na krzemionce mezoporowatej (MCM-41) w warunkach nadkrytycznych [222]. Częściej można znaleźć układy bimetaliczne Ru-Rh na nośnikach innego typu np. na węglu aktywnym otrzymane na potrzeby procesu uwodorniania hydrochinonu do 1,4-cykloheksanodiolu [223] lub immobilizowane w polimerze [224, 225] do uwodornienia kauczuku nitrylowego NBR [224] i rozkładu borazanu [225]. Stosowane są również w formie konwencjonalnych stopów [218]. Interesujące jest wykorzystanie układu Ru-Rh w formie ultracienkich nanodrutów do reakcji Suzuki-Miyaura [226].

Miyao i wsp. badali bimetaliczne układy Ir-Re osadzone na krzemionce i na innych nośnikach tlenkowych w reakcji konwersji metanolu [227]. Luo i wsp. wykorzystywali jako nośnik modyfikowaną alkoholami krzemionkę, a uzyskane cząstki o wysokiej dyspersji posiadały średnią wielkość 2,4 – 3,0 nm. Katalizator był testowany w reakcji uwodornienia glicerolu [228]. Iryd i ruten w formie stopów osadzonych na krzemionce (Ir-Re/KIT-6) Deng i wsp. badali w reakcji konwersji glicerolu do 1,3-propanodiolu [229]. Ren w opisywanych układach katalitycznych często występuje w formie utlenionej. Nakagawa i wsp. badając katalizator Ir-ReO_x/SiO₂ otrzymany do uwodornienia wiązania C-O w alkoholach, opisali trójwymiarowe klastery ReO_x powstałe na nanocząstkach irydu [230]. Podobnych obserwacji

powierzchni katalizatorów ($\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$) badanych w reakcjach uwodornienia glicerolu dokonały zespoły Nakagawy [231] i Amady [188]. Yoboue i wsp. również analizowali utlenione formy renu ReO_x w bimetalicznym układzie osadzonym na krzemionce i testowali aktywność katalityczną w procesie konwersji metanolu [232]. Chen i wsp. badali katalizator $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ w reakcji konwersji cukrów i cukroli [233].

Również w przypadku opisywanych układów rodu i rutenu, ten drugi składnik zwykle występuje w formie tlenków. Koso i wsp. opisali katalizatory rutenowe domieszkowane renem w postaci tlenków ReO_x na powierzchni Rh/SiO_2 . Układy ($\text{Rh-ReO}_x/\text{SiO}_2$) były badane w reakcjach konwersji glicerolu do dioli [234, 235] oraz uwodornienia eterów [236]. Analogiczny układ, ale na innym nośniku ($\text{Rh-ReO}_x/\text{C}$) w reakcji uwodornienia polioli i cyklicznych eterów badali Chia i wsp. [237].

Układ bimetaliczny irydu i rodu najczęściej są opisywane w formie stopów [218]. Tripathi i wsp. badali właściwości fizyczne stopów Ir-Rh o różnych udziałach procentowych tych metali [238]. Uribe-Godinez i wsp. opisywali otrzymywanie elektrod $\text{Rh-Ir}(\text{CO})_n$ do redukcji tlenu, utleniania wodoru i metanolu [239]. Kiran i wsp. badali zastosowanie anody w postaci nanocząstek $\text{Rh-Ir}/\text{C}$ do utleniania borowodoru sodu w potencjalnych ogniwach paliwowych [240]. Domieszkowanie katalizatora $\text{Rh}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ irydem na potrzeby reakcji utleniania CO i C_3H_6 oraz redukcji NO opisali Haneda i wsp. [241].

Rh i Ir w formie stopów na powierzchni tlenków renu, zaś całość osadzona na nośniku krzemionkowym ($\text{Rh-Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$) była badana w reakcji uwodorniania fufralu do 1,5-pentanodiolu przez zespół Liu [242].

b) Re , Ru , Rh , Ir w kombinacjach z molibdenem

Połączenia metali szlachetnych i molibdenu nie są nowe, jednak zwykle są opisywane w formie mieszaniny cząstek lub w formie stopów. Molibden nie jest zwykle rozważany jako nośnik, w szczególności dla takich metali przejściowych jak ruten, rod, ren i iryd.

Juan i Damiani badali bimetaliczny układ $\text{Ru-Mo}/\text{SiO}_2$ w konwersji gazu syntezowego do metanolu [243]. Kleykamp i wsp. opisali właściwości termodynamiczne i organizację mieszaniny eutektycznej Mo-Ru w zależności od temperatury [244]. Chen i wsp. badali układ $\text{Ru-MoO}_x/\text{ZrO}_2$ w procesie redukcji kwasu propionowego do propanolu i propanu [245].

Dodatek molibdenu w postaci tlenków do Rh/SiO_2 ($\text{Rh-MoO}_x/\text{SiO}_2$) poprawia selektywność i aktywność konwersji alkoholu tetrahydrofurfurylowego do 1,5-pentanodiolu [246]. Podobny układ katalityczny ($\text{Rh}/\text{MnO}/\text{SiO}_2$) badali Jong i wsp. w reakcji uwodornienia

CO do metanolu [247]. Shinmi i wsp. badali również aktywność katalizatora Rh/SiO₂ domieszkowanego molibdenem w procesie konwersji glicerolu do dioli [234].

Bimetaliczny stop Mo-Ir osadzony na krzemionce badał zespół Kuwahara w reakcji uwodorniania CO [248]. Natomiast katalizator Ir-MoOx/SiO₂ Wang i wsp. testowali w procesie uwodornienia kwasu octowego [249].

Na potrzebę przetwarzania ropy, Herbst i wsp. otrzymali i badali układy bimetaliczne oparte na klastarach siarczkowych Mo₃S₄M (M= Ru, Ir, Rh) osadzonych na tlenku glinu [250].

Mannheim i Garin badali równowagi fazowe bimetalicznych stopów Re-Mo o różnych proporcjach metali, otrzymanych metodą spiekania proszków [251]. Właściwości adsorpcyjne klastków ReMoO₆ na nośnikach tlenkowych charakteryzował zespół Kustov [252].

3.2. Preparatyka katalizatorów

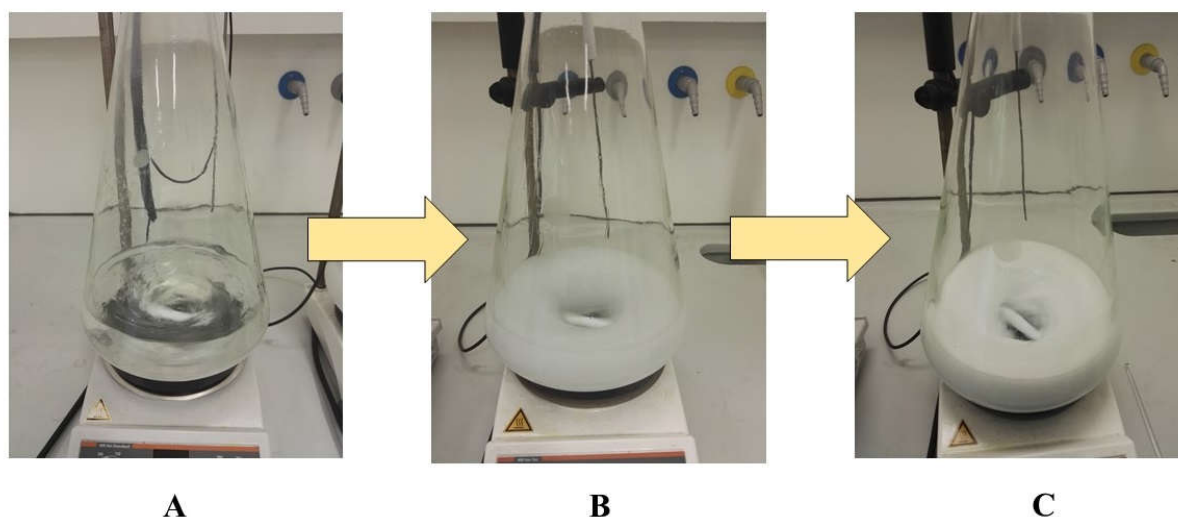
Stosowana przeze mnie preparatyka katalizatorów obejmuje dwie uzupełniające się metody, przy czym druga metoda – metoda transferowa [2], stanowi rozwinięcie pierwszej, którą jest otrzymywanie nanometali na krzemionce wykonanej metodą zol-żelową [1]. Krzemionka będąca nośnikiem w pierwszej metodzie pełni funkcję nośnika pośredniego wobec drugiej metody, która umożliwia transfer nanometali na inne nośniki oraz syntezy złożonych nanokoniugatów metalicznych.

Ponieważ zarówno literatura jak i moje doświadczenia dowodzą, że jednym z najistotniejszych problemów syntezy nanokatalizatorów jest powtarzalność struktury i morfologii otrzymanych katalizatorów, poniżej omówiłam krótko techniczne aspekty związane z syntezą badanych przeze mnie katalizatorów.

3.2.1. Preparatyka katalizatorów nanometali na krzemionce

Otrzymywanie nanometali na krzemionce rozpoczynałam od preparatyki nośnika metodą Stöbera [51]. Procedura wymagała wstępnego wymieszania roztworu wodnego amoniaku i metanolu, a następnie dodania ortokrzemianu tetraetylu (TEOS). Na podstawie prac optymalizacyjnych, przyjąłam następujący stosunek molowy 1: 16 : 46 : 84 (TEOS : NH₃ : H₂O : MeOH). Takie środowisko reakcji umożliwia uzyskanie krzemionki o rozmiarach pozwalających na sedymentację oraz optymalnych dla późniejszej impregnacji. Preparatyka obejmowała mieszanie przez 3 godziny w temperaturze pokojowej (Rys. 13). Następnie otrzymaną zawiesinę odwirowałam i przemywałam wodą demineralizowaną w kąpieli ultradźwiękowej, powtarzając czynności cyklicznie do momentu uzyskania neutralnego pH

supernatantu. Na krzemionkę zawieszoną w minimalnej ilości wody nanosiłam adekwatny prekursor (Tabela 3.), mieszałam i suszyłam na powietrzu lub w suszarce (Rys. 14). Otrzymany proszek rozcierałam w moździerzu, a następnie wykonano redukcję termiczną w atmosferze wodoru¹ (Rys. 15).



Rysunek 13. Metoda zol-żel otrzymywania krzemionki A – roztwór MeOH, $\text{NH}_{3\text{aq}}$ i TEOS po ok 1 min. mieszania składników, B – mieszanina po 10 min. mieszania, C – mieszanina po 3 godz. mieszania.

Tabela 3. Katalizatory typu nanometal na krzemionce oraz wykorzystane prekursory metali.

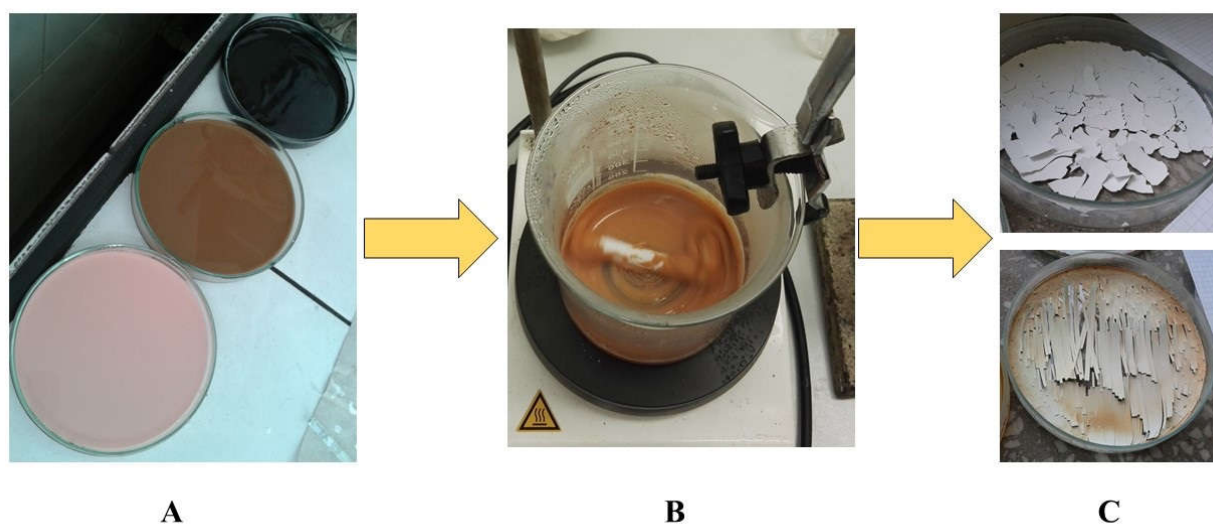
Katalizator	Prekursor metalu				
	Pd ^a	Ru ^b	Re	Rh ^b	Ir ^b
1,0% Pd/SiO ₂	PdCl ₂	-	-	-	-
1,0% Ru/SiO ₂	-	RuCl ₃	-	-	-
1,0% Re/SiO ₂	-	-	HReO ₄	-	-
1,0% Rh/SiO ₂	-	-	-	RhCl ₃	-
1,0% Ir/SiO ₂	-	-	-	-	IrCl ₃
1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	HReO ₄	-	-
1,0% RhRe(1:1)/SiO ₂	-	-	HReO ₄	RhCl ₃	-
1,0% IrRh(1:1)/SiO ₂	-	-	-	RhCl ₃	IrCl ₃
1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	-	-	HReO ₄	-	IrCl ₃

¹ Redukcję wykonał dr Tomasz Siudyga – Politechnika Śląska w Gliwicach.

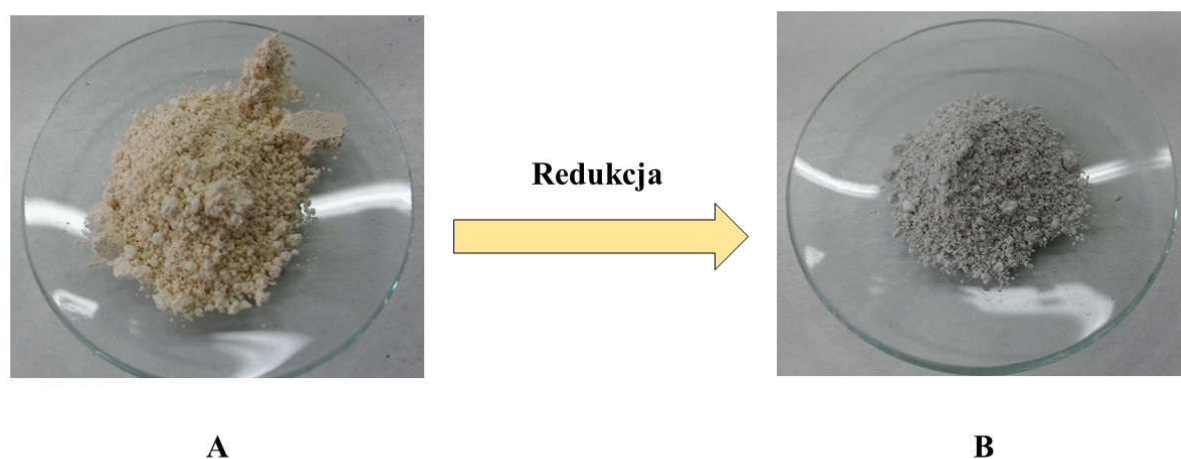
1,0% RhRu(1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	-	RhCl ₃	-
1,0% RuIr(1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	-	-	IrCl ₃
1,0% RuRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	-	RhCl ₃	IrCl ₃
1,0% ReRuIr(1:1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	HReO ₄	-	IrCl ₃
1,0% ReRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	-	HReO ₄	RhCl ₃	IrCl ₃
1,0%ReRhRu(1:1:1)/SiO ₂	-	RuCl ₃	HReO ₄	RhCl ₃	-

a – związek w postaci bezwodnej,

b – związek w postaci uwodnionej.



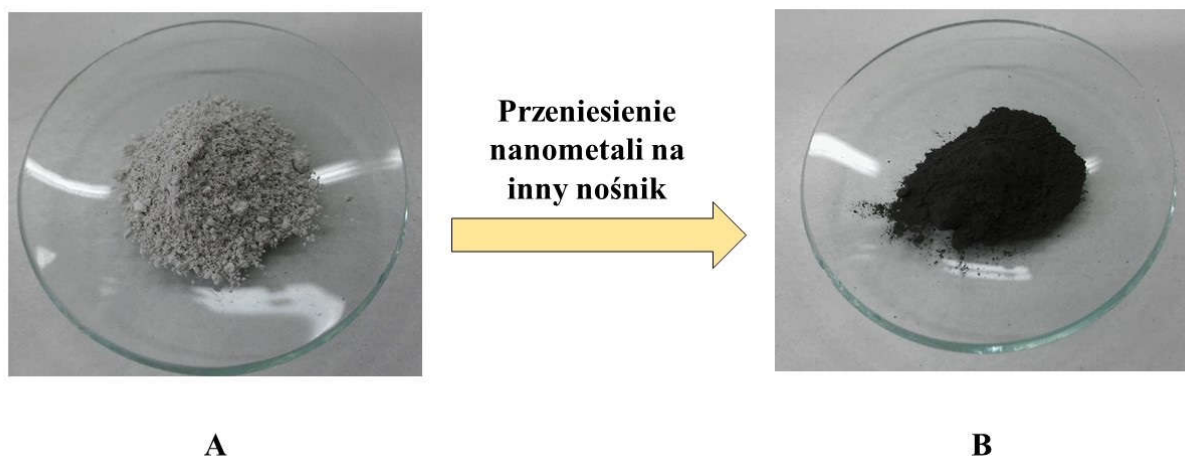
Rysunek 14. Krzemionka po naniesieniu roztworu prekursora, A – mieszanina przed suszeniem, B – opcjonalne mieszanie w trakcie suszenia, C – po wysuszeniu.



Rysunek 15. Wysuszona, przetarta i przesiana krzemionka z naniesionym prekursorem, A – Przed redukcją, B – po redukcji.

3.2.2. Preparatyka katalizatorów metodą transferową

Metoda transferowa jest efektem rozbudowy klasycznej preparatyki katalizatorów o możliwość nanoszenia nanomateriałów na nośniki metaliczne. Nanometale osadzone na krzemionce oraz materiał docelowy zawieszałam za pomocą ultradźwięków w wodzie demineralizowanej przez 30 minut. Do zawiesiny dodawałam stężony roztwór wodorotlenku sodu i mieszałam intensywnie przez 2 h. W tym czasie krzemionka uległa wytrawieniu, a nanometale zostały przeniesione na ziarna materiału docelowego. Otrzymaną zawiesinę oraz osad odwirowywałam i przemywałam wodą demineralizowaną, powtarzając czynności do momentu uzyskania neutralnego pH, a następnie suszyłam na powietrzu lub w suszarce.



Rys. 16. Katalizator typu nanometal na krzemionce (nośnik pośredni), w tym przypadku pallad – A; Katalizator typu nanometal na metalu (nośnik ostateczny), w tym przypadku pallad na niklu – B.

3.3. Badania powierzchni i morfologii katalizatorów

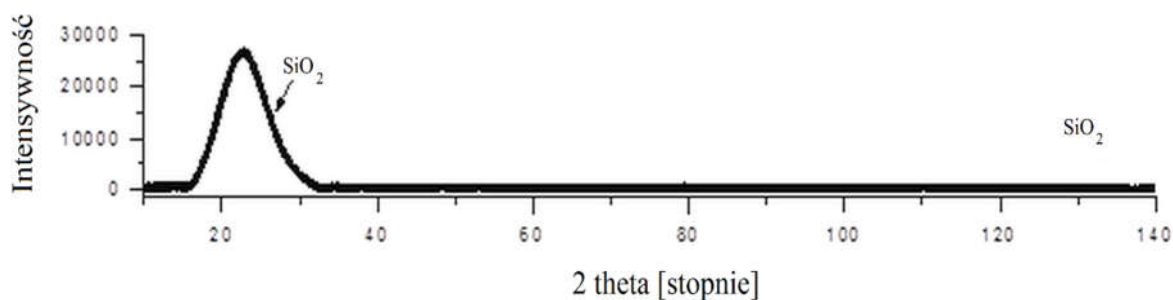
W niniejszym rozdziale przedstawiłam skład i morfologię katalizatorów, które okazały się najbardziej aktywne w badanych przeze mnie reakcjach. Skład wybranych katalizatorów osadzonych na krzemionce przedstawiłam w tabeli 4. Analizę charakteru powierzchni i między pierwiastkami badano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) i spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF). Badania EDXRF

wykonano we współpracy z Zakładem Chemii Analitycznej, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Dla wybranych katalizatorów wykonano również pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania XPS oraz XRD wykonano we współpracy z Zakładem Fizyki Ciała Stałego, na Uniwersytecie Śląskim. Badania strukturalne, w tym określenie średniego rozmiaru nanocząsteczek, wykonano z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Morfologię katalizatorów badano również za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badania te wykonano we współpracy z Zakładem Badań Strukturalnych w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych.

3.3.1. Badania powierzchni krzemionki

Otrzymane katalizatory nanometali na krzemionce charakteryzują się powtarzalnością właściwości powierzchni nośnika. Wykorzystanie metody Stöbera w preparatyce krzemionki umożliwia kontrolowanie kształtu i wielkości ziaren, oraz porowatości powierzchni. Obserwacje metodą SEM ujawniły, że otrzymana krzemionka cechuje się regularnym, kulistym kształtem, równomiernym rozkładem wielkości ziaren i równomierną porowatością powierzchni.

Widma EDXRF badanych katalizatorów wykazują charakterystyczny dla krzemionki szczyt Si Ka o wysokiej intensywności w położeniu 1,74 keV.



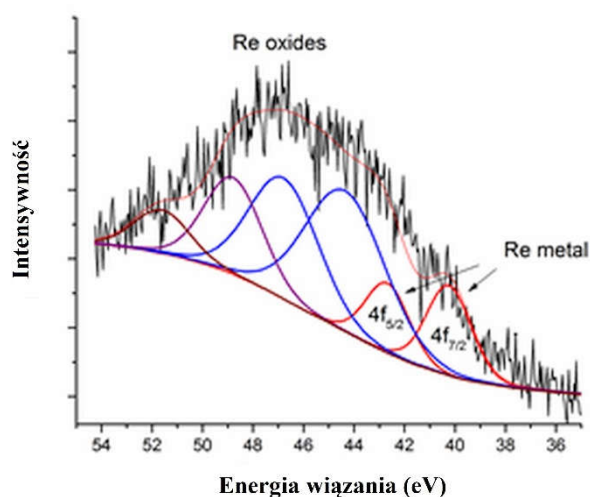
Rysunek 17. Widmo dyfrakcji rentgenowskiej XRD krzemionki [I].

3.3.2. Układy katalityczne na krzemionce

Poniżej przedstawiam wyniki badań przykładowych katalizatorów, które były syntezowane i badane w ramach moich badań.

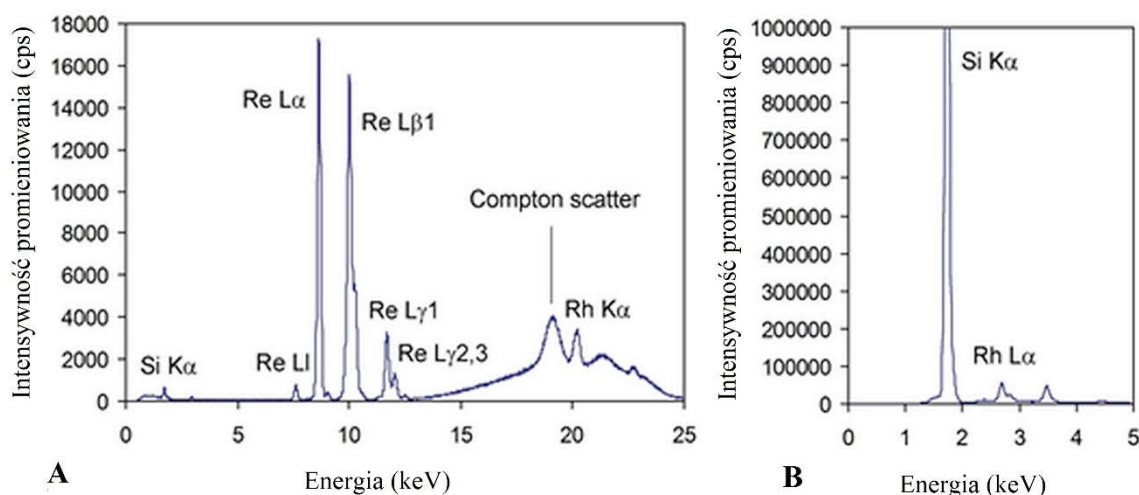
3.3.2.1. Struktura nano-Re/SiO₂

Analiza XPS linii fotoemisji poziomu Re 4f ujawnia obecność trzech dubletów spinorbitali pasujących do spektrum eksperymentalnego (Rys. 18). Najniższy wiążący dublet energii można przyporządkować metalicznemu Re, podczas gdy następna linia Re 4f_{7/2} położona przy około 44,3 eV jest związana z tlenkiem Re. Dane literaturowe dla tlenków Re są rzadkie, a wartości energii wiązania są rozproszone. Tak więc drugi dublet może być przypisany do ReO₂ lub do ReO₃. Pozycja energii trzeciego dubletu jest wyższa niż podano dla tlenków Re. Może to być spowodowane przyłączeniem do ReO₃ lub do linii satelitarnych, które są wspólne dla związków pierwiastków przejściowych.



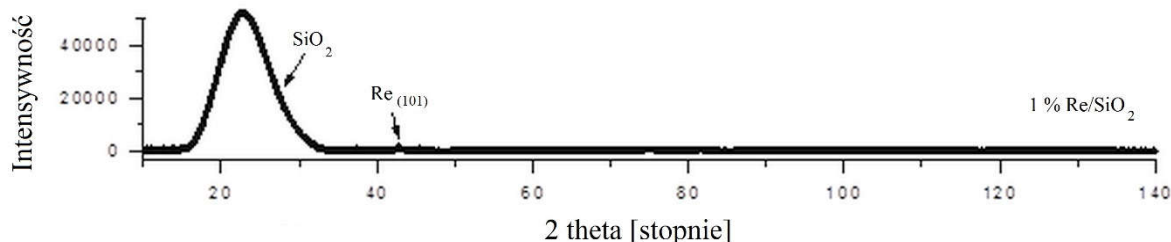
Rysunek 18. Widmo szczegółowe XPS katalizatora 1% Re/SiO₂ [I].

Widma EDXRF katalizatora wykazały kilka pików serii L, odpowiadającym krawędzi L₃ (Re L_α i L₁ przy 8,65, 7,60 keV), krawędzi L₂ (Re L_{β1} i L_{γ1} przy 10,01, 11,69 KeV) i krawędzi L₁ (L_{γ2,3} na 12,08 keV) (Rys. 19).



Rysunek 19. Wykres widmowy EDXRF 1% Re/SiO₂; (Cps – liczba na sekundę.); A – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie rentgenowskie przy 30 kV i 300 A, pierwotny filtr wiązki Ag 100 μm, powietrze; B – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie przy 5 kV i 1000 A, hel [I] [I].

Na Rysunku 20 przedstawiono widmo dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD. Szeroki pik przy małym kącie jest spowodowany obecnością krzemionki. Do oszacowania średniej wielkości cząstek krystalicznych stosowano równanie Scherrera. Wielkość cząstek oszacowano na podstawie najsilniejszych linii dyfrakcyjnych ($2\theta_{101} - 43^\circ$), zaś wartość wyniosła około 5 nm.



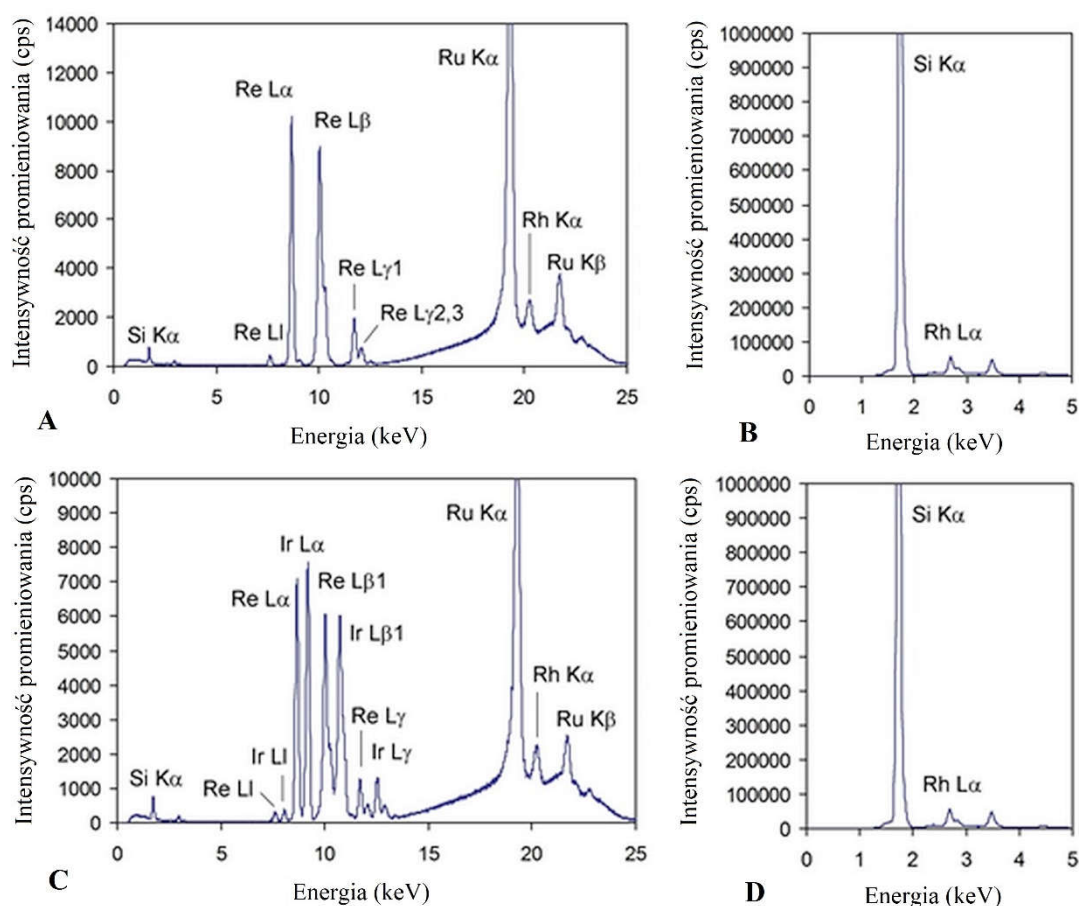
Rysunek 20. Widmo dyfrakcji rentgenowskiej XRD 1% dla Re/SiO₂ z wyszczególnionym wskaźnikiem Millera.

Obserwacje SEM wykazały, że nanocząsteczki Re są równomiernie rozmieszczone na powierzchni SiO₂ pojedynczo oraz w postaci konglomeratów.

3.3.2.2. Struktura nanoukładów katalitycznych na krzemionce

Widma EDXRF badanych katalizatorów zawierających nanocząstki Ru ujawniły piki serii K (Ru Kα i Ru Kβ odpowiednio na 19,28 i 21,66 keV), podczas gdy katalizatory zawierające nanocząsteczki Rh, wykazały oba piki serii K (Rh Kα i Rh Kβ odpowiednio w 20,21 i 22,72 keV), a także pik niskiej energii Rh Lα1 serii L przy 2,70 keV. Widma

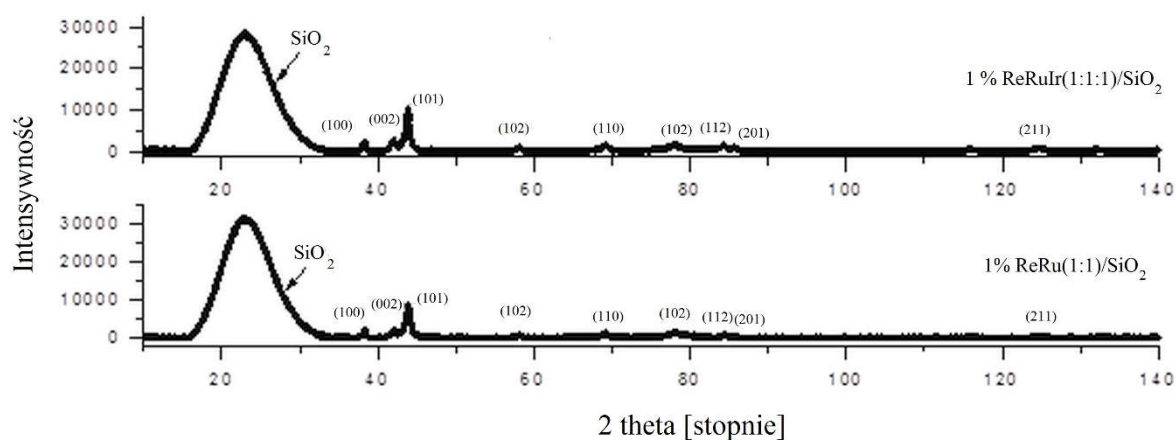
katalizatorów, w których skład wchodzi Re wykazały kilka pików serii L, odpowiadających krawędzi L3 (Re L α i L β przy 8,65, 7,60 keV), krawędzi L2 (ReL β 1 i L γ 1 przy 10,01, 11,69 KeV) i krawędzi L1 (L γ 2,3 na 12,08 keV). Piki serii L obserwowano również dla katalizatorów Ir: L α przy 9,18 keV (krawędź L3), L β 1 i L γ 1 przy 10,71, 12,51 keV (krawędź L2).



Rysunek 21. Wykres widmowy EDXRF 1% ReRu/SiO₂ (A i B) oraz 1% ReRuIr/SiO₂ (C i D); (Cps – liczba na sekundę); A, C – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie rentgenowskie przy 30 kV i 300 A, pierwotny filtr wiązki Ag 100 μ m, powietrze; B, D – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie przy 5 kV i 1000 A, hel [I].

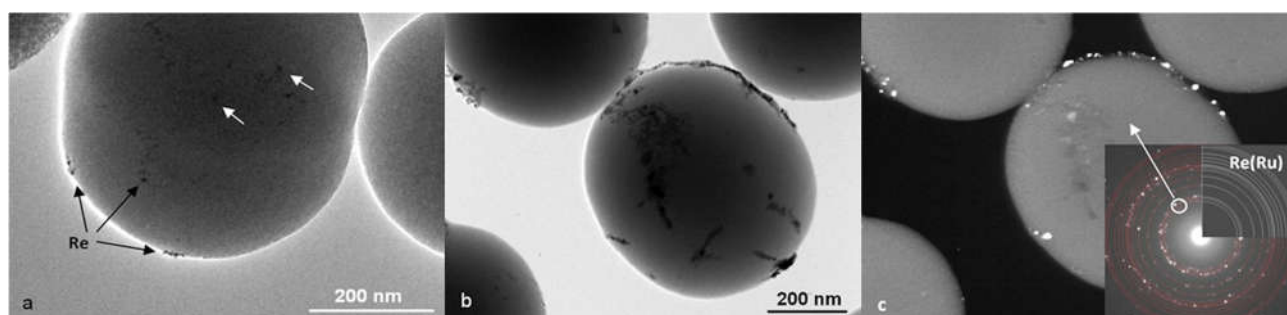
Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD wyraźnie wykazywały sygnały, które można przypisać metalicznemu Ru, podczas gdy zaobserwowano tylko najbardziej intensywny pik metalicznego Re. Ponadto zauważono nakładanie się linii dyfrakcji Re i Ru. Niestety nanocząsteczki Ir są poniżej granicy wykrywalności techniki XRD. Szeroki pik przy małym kącie jest spowodowany obecnością krzemionki. Do oszacowania średniej wielkości cząstek krystalicznych stosowano równanie Scherrera. Wielkość cząstek oszacowano na

podstawie najsilniejszych linii dyfrakcyjnych ($2\theta_{101}$, - 44° dla Ru NPs i $2\theta_{101}$ - 43° dla Re NPs), zaś dla wszystkich badanych próbek otrzymano wartości około 5 – 6 nm.



Rysunek 22. Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD 1% ReRu/SiO₂ oraz 1% ReRuIr/SiO₂ z wyszczególnionymi wskaźnikami Millera dla poszczególnych sygnałów [I].

Obserwacje SEM wykazały, że cząstki ReRu, w przeciwieństwie do monometalicznego Re/SiO₂, są niejednorodnie rozmieszczone na powierzchni SiO₂. Re i Ru posiada taką samą strukturę (grupa przestrzenna P63/MMC), podobny promień atomowy, zaś ich stałe sieci krystalicznej różnią się tylko nieznacznie. W związku z tym, tworzą kryształy roztworu stałego (stopu) o wymiarach kryształitów około 10 ÷ 20 nm. Skład chemiczny tych cząsteczek zmienia się w szerokim zakresie. W większych skupiskach cząstek zostały zidentyfikowane pewne ilości amorficznego Si.



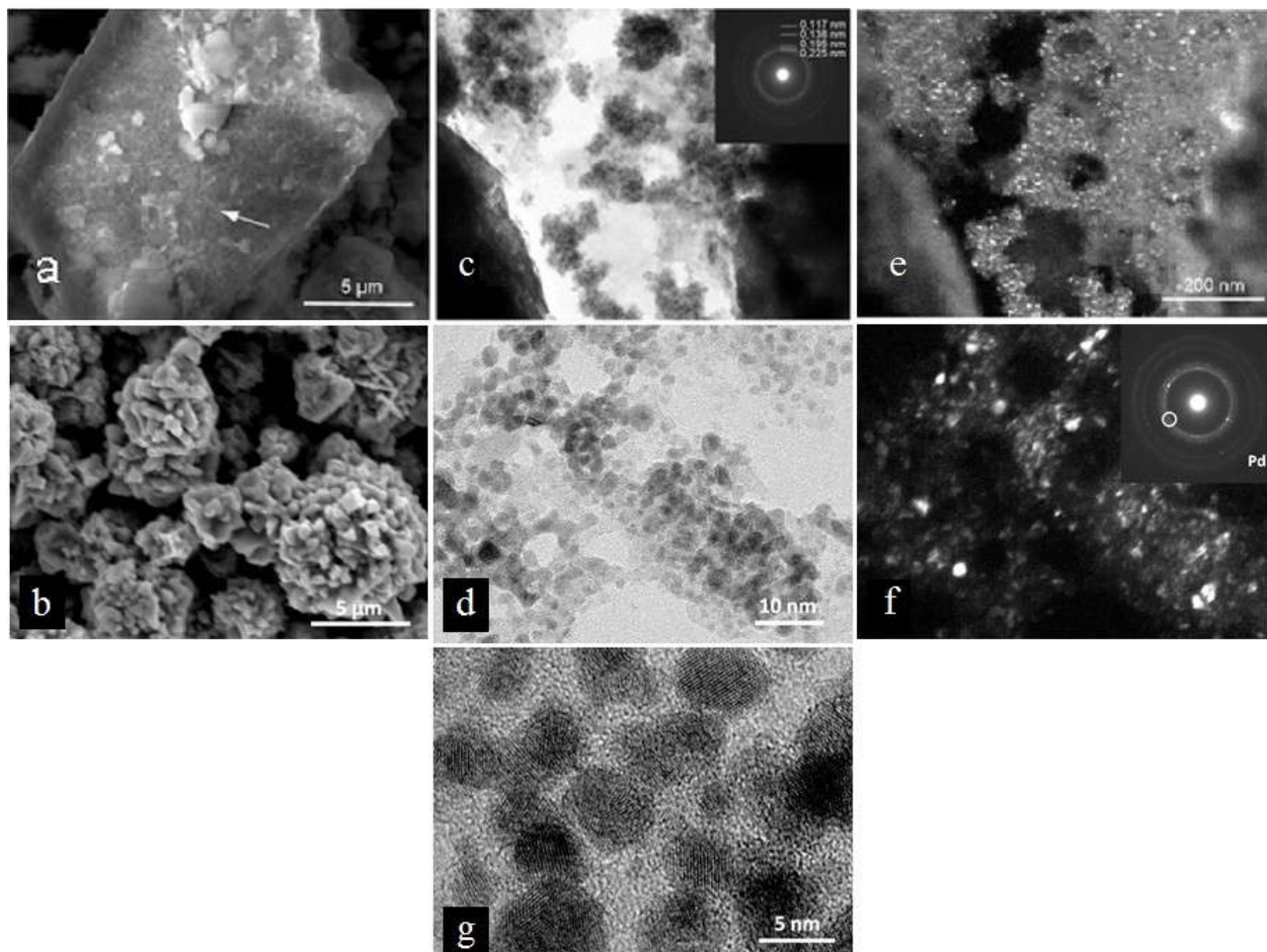
Rysunek 23. Mikrofotografie TEM nanocząsteczek metali na krzemionce: 1% Re/SiO₂ (a), 1,0% ReRu/SiO₂ (b, c) [I].

Tabela 4. Wyniki analizy EDXRF mono –, bi – i trójmetalicznych układów Re, Ru, Rh, Ir na krzemionce.

Katalizator	Zawartość pierwiastków [wt%]				Zawartość pierwiastków [ppm]							
	Re	Ru	Rh	Ir	Ca	Fe	Cu	Zn	Br	Cr	Ni	Cl
1.0% Re/SiO ₂	0.95 ± 0.019	-	-	-	28 ± 1.9	11.4 ± 0.74	6.2 ± 0.7	-	-	-	-	-
1.0% Ru/SiO ₂	-	1.12 ± 0.023	-	-	31 ± 4.3	7.8 ± 0.40	4.6 ± 0.80	5.4 ± 0.69	-	-	-	-
1.0% Rh/SiO ₂	-	-	1.14 ± 0.020	-	24 ± 3.1	10 ± 1.1	5 ± 1.6	5.5 ± 0.78	2.4 ± 0.26	-	-	-
1.0% Ir/SiO ₂	-	-	-	0.98 ± 0.023	35 ± 3.9	9.0 ± 0.25	-	13.8 ± 0.76	-	-	-	-
1.0% ReRu(1:1)/SiO ₂	0.55 ± 0.012	0.56 ± 0.010	-	-	86 ± 6.0	17 ± 3.4	3.9 ± 0.42	-	-	-	-	-
1.0% RuRh(1:1)/SiO ₂	-	0.50 ± 0.012	0.56 ± 0.021	-	77 ± 6.0	19 ± 2.0	4.6 ± 0.31	5.3 ± 0.35	-	-	9 ± 3.7	-
1.0% ReRh(1:1)/SiO ₂	0.51 ± 0.010	-	0.61 ± 0.011	-	90 ± 7.9	18.2 ± 0.56	14 ± 2.3	-	-	-	-	-
1.0% ReIr(1:1)/SiO ₂	0.53 ± 0.010	-	-	0.49 ± 0.016	125 ± 11	23 ± 3.0	-	-	-	-	-	180 ± 8.8
1.0% RuIr(1:1)/SiO ₂	-	0.55 ± 0.019	-	0.49 ± 0.010	69 ± 5.8	10.8 ± 0.92	-	7.6 ± 0.32	-	14 ± 1.6	-	-
1.0% RhIr(1:1)/SiO ₂	-	-	0.60 ± 0.013	0.72 ± 0.010	83 ± 7.2	11.3 ± 0.35	-	-	-	-	-	-
1.0% ReIrRu(1:1:1)/SiO ₂	0.34 ± 0.012	0.40 ± 0.015	-	0.28 ± 0.013	34 ± 3.7	6.5 ± 0.31	-	-	-	-	-	-
1.0% ReIrRh(1:1:1)/SiO ₂	0.35 ± 0.010	-	0.39 ± 0.013	0.36 ± 0.010	34 ± 2.9	21 ± 1.6	-	-	-	-	-	-
1.0% RuIrRh(1:1:1)/SiO ₂	-	0.40 ± 0.012	0.36 ± 0.013	0.31 ± 0.010	38 ± 5.3	7.4 ± 0.45	-	6.0 ± 0.60	-	-	-	-
1.0% ReRuRh(1:1:1)/SiO ₂	0.50 ± 0.022	0.31 ± 0.014	0.36 ± 0.015	-	149 ± 10	20 ± 1.1	-	-	-	-	-	-

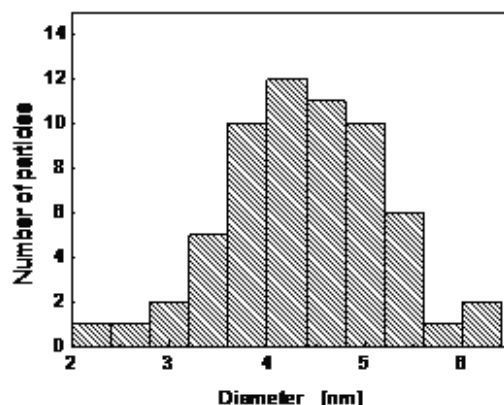
3.3.3. Układy katalityczne na nośniku metalicznym

3.3.3.1. Struktura nano-Pd/Ni



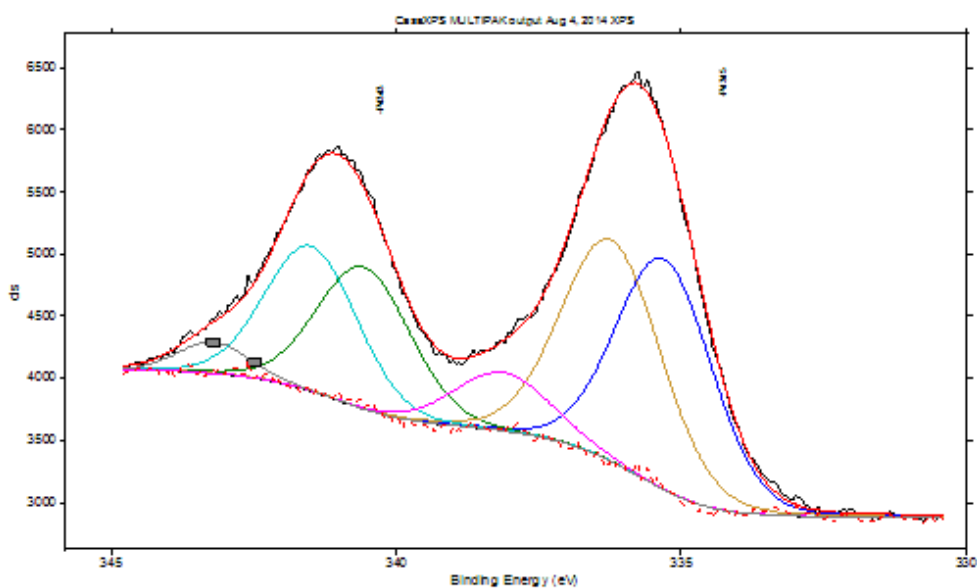
Rysunek 24. Mikrofotografie SEM (a, b) i TEM (c – g) nanocząsteczek palladu na t-Ni (a, c, e) oraz p-Ni (b, d, f, g). Obrazy zaglomerowanych nanokrystalitów Pd na niklu w jasnym polu (c, d) i w ciemnym polu (e, f) oraz obraz HRTEM nanocząsteczek Pd o średnicy poniżej 5 nm (g) [II].

Do syntezy katalizatora zawierającego nano – pallad osadzony na metalicznym niklu w postaci proszku wykorzystano nikiel techniczny (t – Ni) oraz nikiel wysokiej czystości (p – Ni). Wygląd powierzchni katalizatorów zawierających nanocząstki palladu na niklu technicznym oraz na niklu wysokiej czystości przedstawiono na rysunku 24. Średni rozmiar nanocząsteczek palladu oszacowany na podstawie analizy obrazów TEM wyniósł 4.4 ± 0.8 nm średnicy (Rys. 25).



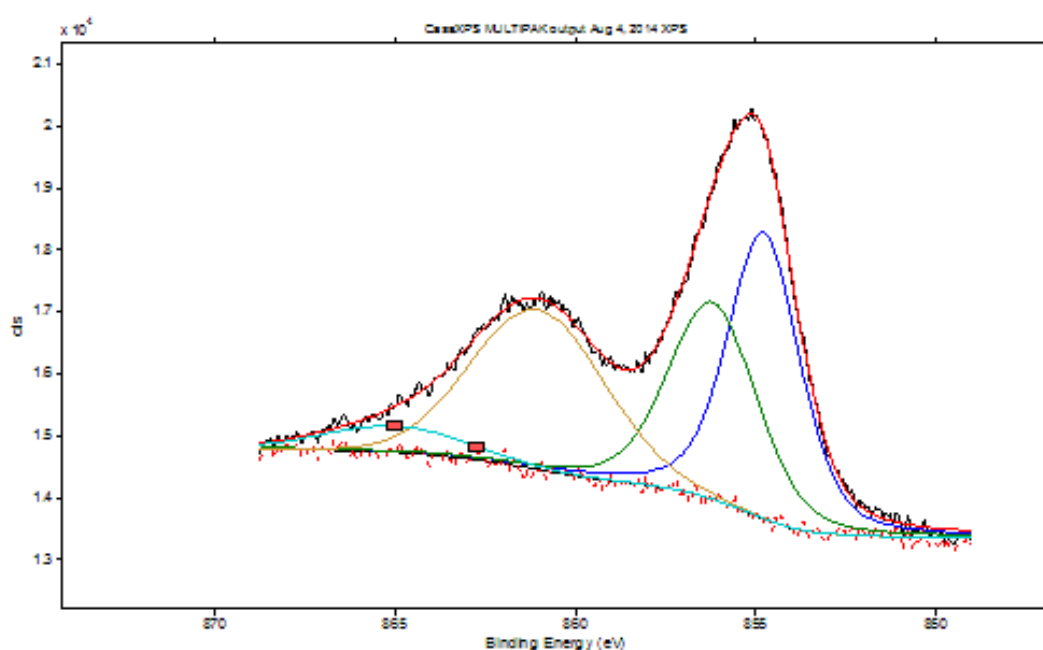
Rysunek 25. Rozkład wielkości nanocząstek palladu w katalizatorze 1% Pd/Ni [II].

Analiza XPS wykazała, dwa stany chemiczne palladu oraz niklu na powierzchni katalizatora, a mianowicie tlenki Pd i Ni (odpowiednio PdO i Ni₂O₃), oraz nieutlenione formy Pd i Ni z czego formę dominującą stanowią tlenki. Dla Pd 3d_{5/2}, linie fotoemisji z maksimum przy 336,6 eV (t-Ni) lub 336,8 eV (p-Ni) odpowiadają PdO, zaś linie położone przy 335,4 eV (t-Ni) lub 335,5 eV (p-Ni) można przypisać metalicznemu Pd (Rys. 26). Dla Ni 2p_{3/2} stosunek obliczono z intensywności linii, powstałych dla Ni₂O₃ (t-Ni: 855,9 eV; p-Ni: 856,1 eV) i metalicznego Ni (t-Ni: 852,45 eV; p-Ni: 852,7 eV) (Rys. 27). Niskotemperaturowa metoda otrzymywania katalizatorów wydaje się wykluczać powstawanie stopów metali. Pomimo to, z powodu niewielkich różnic przesunięć chemicznych, analiza XPS nie może jednoznacznie wykluczyć powstawania stopu PdNi.



Rysunek 26. Profil XPS dla systemu opartego na t-Ni: Pd 3d. Konwersja profilu XPS (dopasowanie szczytów) dla układu opartego na t-Ni przed reakcją [II].

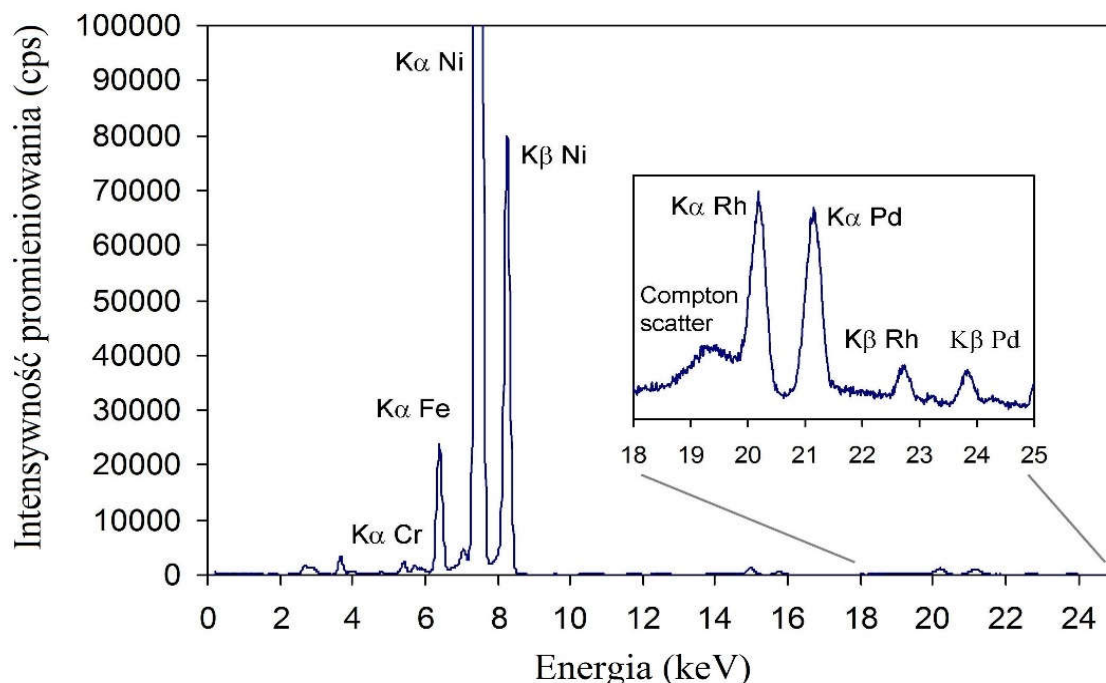
XPS wykorzystany do określenia stosunku Pd/Ni, daje wartość 30-krotnie wyższą od wartości oczekiwanej (0,01). Można to tłumaczyć małą głębokością penetracji fotoelektronów, wynoszącą około 4-5 nm. W efekcie, pallad osadzony na powierzchni stanowi znaczny odsetek w stosunku do masy całego katalizatora. XPS ujawnia również obecność na powierzchni szczątkowych zanieczyszczeń krzemionką, która mogła zachować część oryginalnej formy Pd_{NP}/SiO₂. Jest to spowodowane niedotrawianiem nośnika pośredniego w trakcie przenoszenia nanopalladu na nikiel i dodatkowo zapobiega aglomeracji nanocząsteczek na nośniku ostatecznym.



Rysunek 27. Profil XPS (dopasowanie szczytowe) dla układu opartego na t-Ni: Ni 2p_{3/2}. Konwersja profilu XPS (dopasowanie pików) dla układu opartego na t-Ni przed reakcją [II].

Analizę EDXRF przeprowadzono w celu potwierdzenia składu chemicznego katalizatora. Stężenie Pd określono za pomocą linii Pd L α i lampy rentgenowskiej Rh pracującej w maksymalnym napięciu 30 keV. Wykazano, że stężenie Pd na powierzchni katalizatora wynosi 2,43% lub stosunek Pd/Ni wynosi 0,026. Jednak niska energia pochodząca od linii L α skutkuje niską głębokością penetracji d_{99%} ok. 4 μ m. Powoduje to, podobnie jak w przypadku analizy XPS, że stężenie powierzchniowe Pd może być wyższe, niż przewidywano względem masy kompozycji. Jednakże, w porównaniu z wynikami analizy XPS, analiza EDXRF (Pd L α) wskazuje w przybliżeniu dziesięciokrotnie niższy wynik. Zasadniczo większa energia, która została wykorzystana w EDXRF (linia Pd-K α) powoduje zwiększenie głębokości penetracji promieni rentgenowskich do d_{99%} = 60-85 μ m. Ponieważ średnicą ziaren niklu t – Ni wynosi mniej niż 50 μ m, dane uzyskane metodą EDXRF ujawniają skład całej objętości ziaren

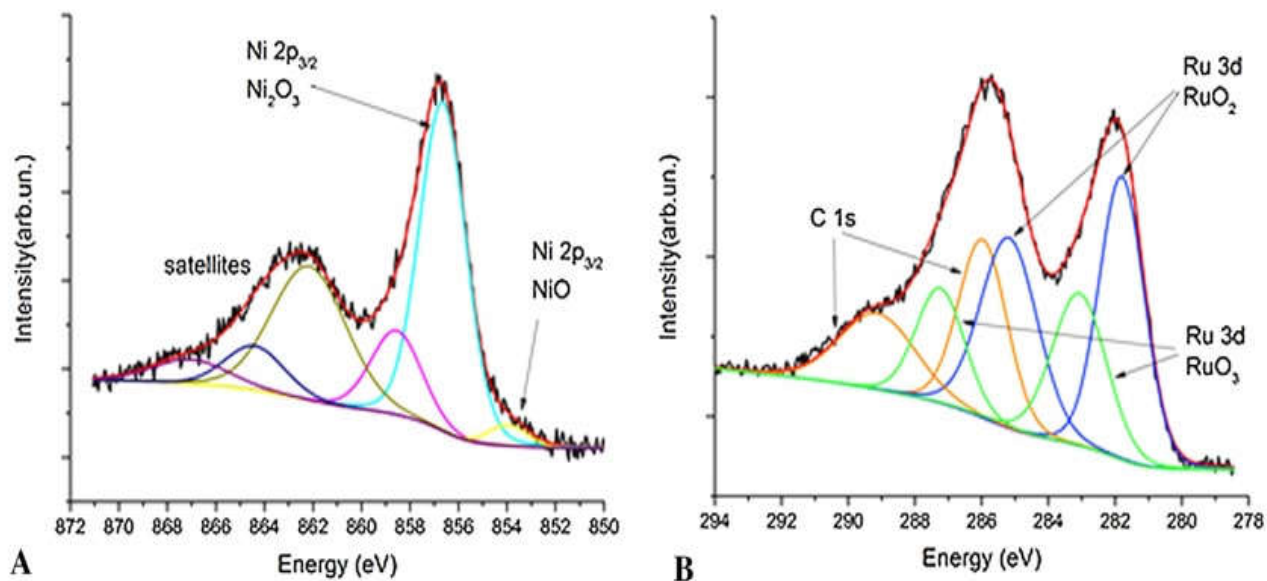
katalizatora, nie zaś samej powierzchni jak w przypadku analizy XPS. Stężenie Pd oznaczone metodą EDXRF wyniosło około 1,2% lub stosunek Pd/Ni wyniósł 0,013. Wartość ta jest zbliżona do wartości oczekiwanej dla tego katalizatora.



Rysunek 28. Wykres widmowy EDXRF 1% ReRu/SiO₂ (A i B) oraz 1% ReRuIr/SiO₂ (C i D); (Cps – liczba na sekundę); A, C – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie rentgenowskie przy 30 kV i 300 A, pierwotny filtr wiązki Ag 100 μm; B, D – lampa Rh wzbudzająca promieniowanie przy 5 kV i 1000 A [II].

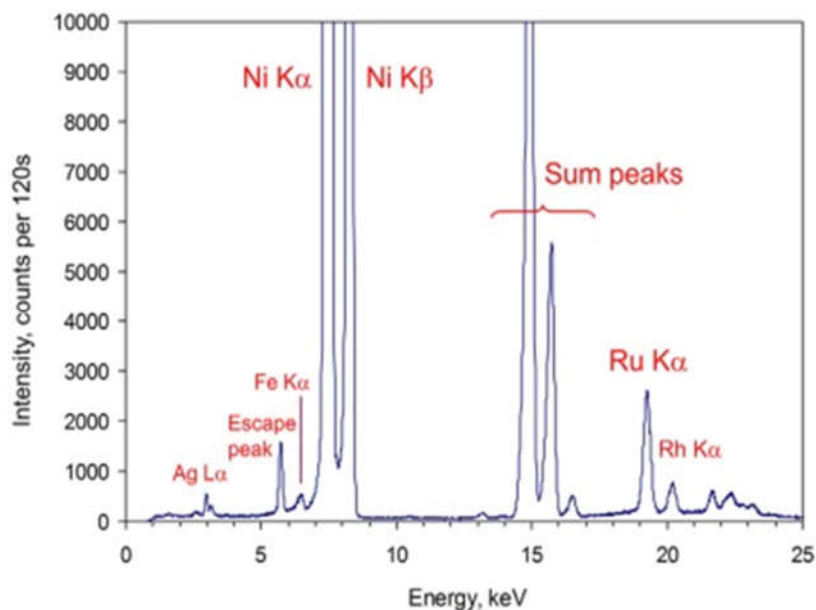
3.3.3.2. Struktura nano-Ru/Ni

Analiza XPS najbardziej wyraźnych linii fotoemisji Ru i Ni, ujawniła między innymi linię Ni 2p 3/2 składającą się głównie z Ni₂O₃ z wkładem NiO o niskim natężeniu. W badaniach nie wykryto metalicznego Ni na powierzchni, natomiast pojawiły się satelity o wysokiej intensywności charakterystyczne dla tlenków Ni. Ponadto Ru wykazał stan utleniony poprzez dwa dublety, które mogłyby być przypisane do dwóch różnych stanów utleniania. Podczas gdy dublet o niskiej energii wiązania może być przypisany do RuO₂, dublet o wyższej energii może być związany z RuO₃ lub nawet z wyższym stanem utleniania. Dane literaturowe są bardzo rzadkie dla tlenków Ru. W celu określenia jego stanu utleniania konieczne będą dalsze badania. Dublet Ru 3d pokrył się z linią C 1s, dopasowanie wykazało co najmniej dwa składniki, które pochodziły od węgla widocznego w 285,2 eV (wiązania CC i CH) i 289,2 eV (wiązania CO) (Rys. 29).



Rysunek 29. Linie fotoemisyjne XPS 1% Ru/Ni wraz z wynikami dopasowania dla Ni 2p_{3/2} (A) i Ru 3d (B) [III].

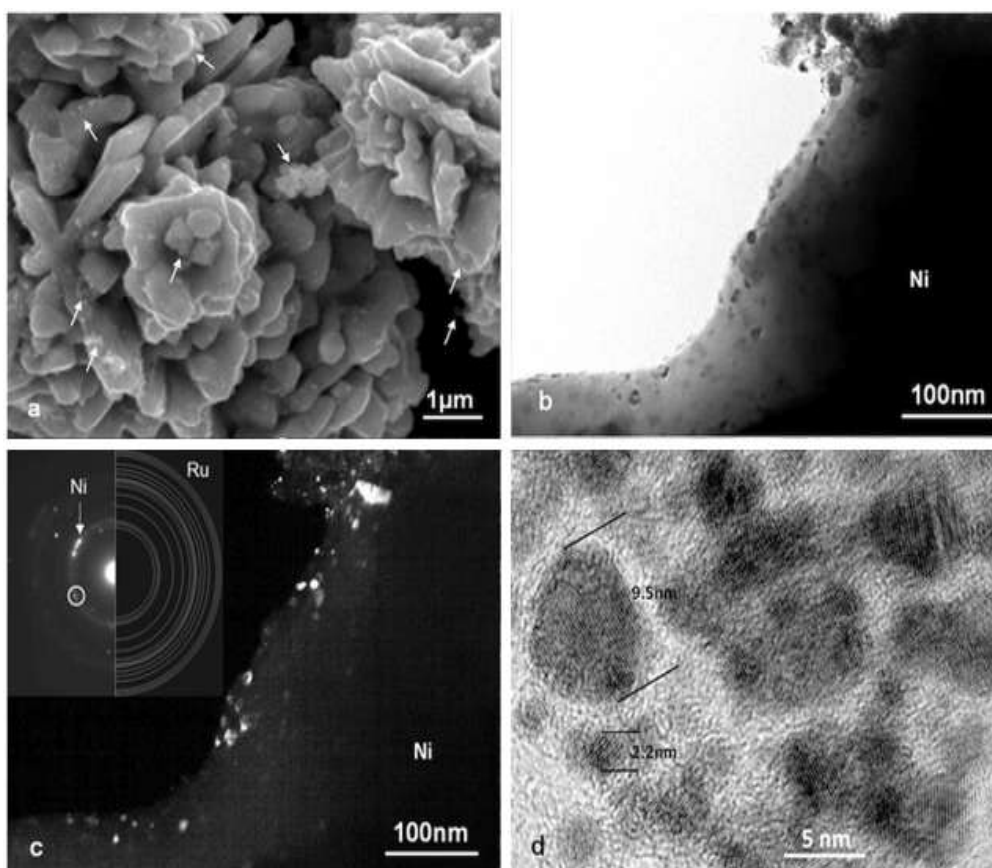
Analiza EDXRF badanych katalizatorów wykazała silne piki elementów matrycy (odpowiednio Si K α , Ni K α , Ni K β przy 1,74, 7,48, 8,26 keV) oraz piki odpowiadające Rh, Re, Ir, Ru i Pd (Rh L α , Re L α , Re L β , Ir L α , Ir L β , Ru K α , Ru K β , Pd K α , Pd K β przy 2,70, 8,65, 10,01, 9,19, 10,71, 19,28, odpowiednio 21,66, 21,18, 23,82 keV). Oprócz charakterystycznych pików Ni (Ni K α i Ni K β odpowiednio na 7,48 i 8,26 keV) oraz Ru (Ru K α i Ru K β odpowiednio na 19,28 i 21,66 keV), szczyt zarejestrowano przy 5,75 keV, a także obserwowano sumy pików przy 14,96, 15,74 i 16,52 keV. Bardzo wysoka intensywność promieniowania Ni, wynikała z dużej zawartości Ni. Atomowy stosunek Ru/Ni w metodzie XPS wynosił około 0,3 w porównaniu do $1,44 \pm 0,045\%$ wagowych, który otrzymano z EDXRF o wiele bardziej czułego na informacje z całej objętości. Ponadto tlenki, węgiel oraz mała ilość krzemu, wykryte w trakcie analizy XPS, stanowią powierzchnię pozostałość materiału nośnikowego – krzemionki i mają znikomy wpływ na ogólny skład katalizatora.



Rysunek 30. Widmo EDXRF dla katalizatora Ru/Ni [III].

Podczas obserwacji przy użyciu matrycy TEM, odnotowano tworzenie owalnych kształtów, zaś podłoże nikłowe tworzyło konglomeraty płytkowych mikrocząstek. Nanocząsteczki Ru są widoczne na powierzchni Ni, a ich średnia wielkość ustalona na podstawie analizy danych z różnych obrazów HRTEM wyniosła $4,6 \pm 1,7$ nm. Wielkość ta jest średnio niższa od wielkości nanocząsteczek Ru na SiO₂, co można wytłumaczyć efektem deaglomeracji. Dlatego w trakcie przenoszenia nanocząsteczek na powierzchnię Ni duże aglomeraty uległy rozkładowi do nanocząsteczek o małych rozmiarach.

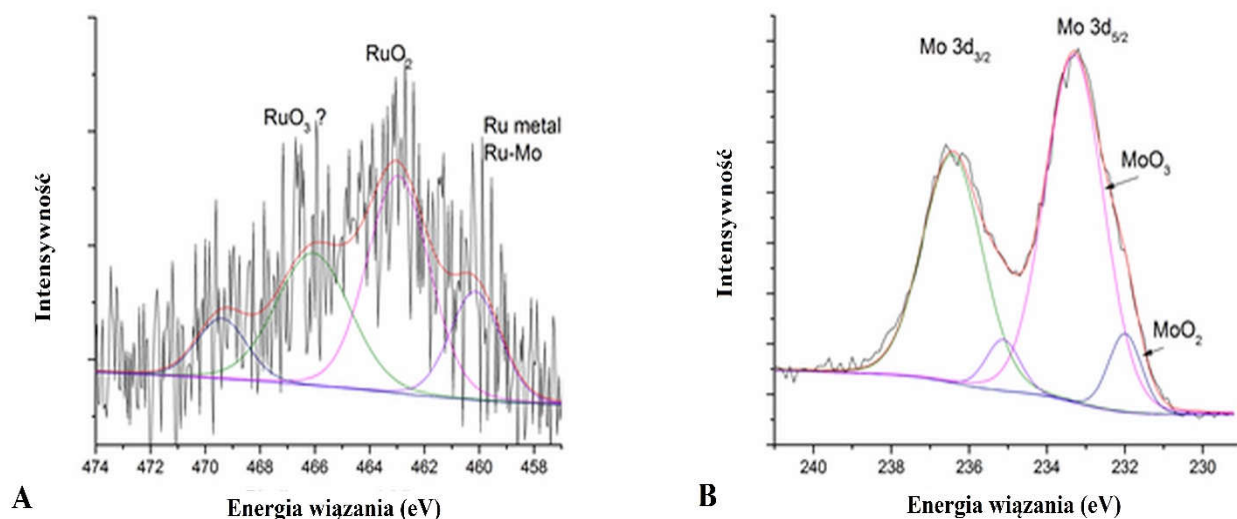
Badania struktury katalizatora wykazały obok metalicznego Ru, obecność warstwy pasywacyjnej na powierzchni katalizatora, zarówno tlenków Ru jak i Ni.



Rysunek 31. Mikrofotografie SEM (a) i TEM (b – d) nanocząsteczek rutenu na niklu (1% Ru/Ni). Obrazy nanokrystalitów Ru w jasnym polu (b) i w ciemnym polu (c) oraz obraz HRTEM nanocząsteczek Ru (d) [III].

3.3.3.3. Struktura nano-Ru/Mo

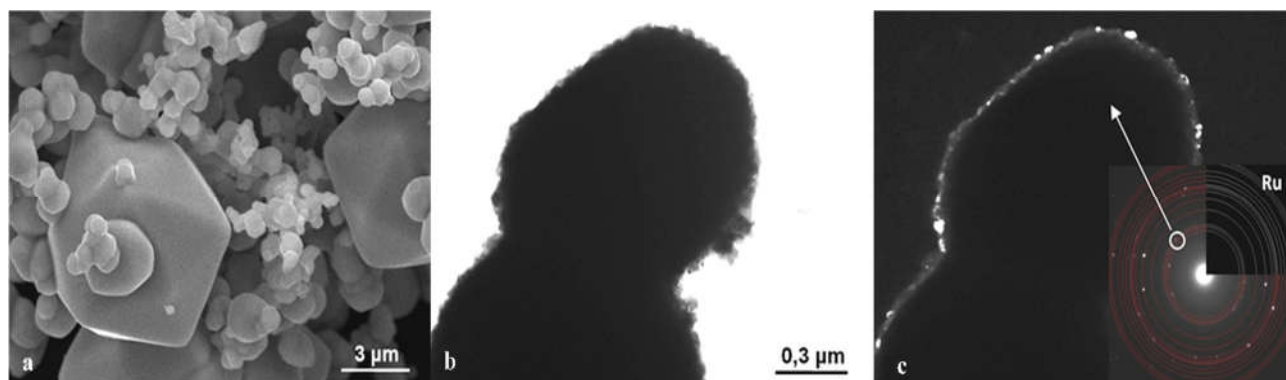
Analiza XPS linii Ru w układzie Ru/Mo jest trudna ze względu na bardzo słabe natężenie widma Ru i nałożenie na siebie najbardziej wyraźnych linii Ru z innymi elementami obecnymi w spektrum - Mo i C. Analizowano linię Ru 4p_{3/2}, linię o małej intensywności, która może być przypisana metalicznemu Ru, jest widoczna przy najniższej energii wiązania. Najbardziej intensywną linię można przypisać do RuO₂, podczas gdy linie widoczne przy wyższych wiązaniach energii są prawdopodobnie związane z RuO₃. Podobną strukturę można uzyskać z analizy dubletu Ru 3d, która zachodzi na siebie z linią C1s. Nie można wykluczyć obecności stopu Ru-Mo, który miałby wiążącą energię podobną do metalicznego Ru. Jednakże analiza dubletu Mo 3d wskazuje stan utlenienia jedynie tego pierwiastka - zarówno MoO₂ jak i MoO₃.



Rysunek 32. Widma szczegółowe katalizatora 1% Ru/Mo. A – analiza linii Ru 3p_{3/2}; B – analiza linii dubletu Mo 3d [I].

Widma EDXRF badanego katalizatora wykazują pik Mo K α o wysokiej intensywności w położeniu 17,48 keV. Natomiast nanocząstki Ru ujawniły piki serii K (Ru K α i Ru K β odpowiednio w 19,28 i 21,66 keV).

Metodą SEM wykazała regularny kształt i zróżnicowaną wielkość ziaren molibdenu Mo, na którego powierzchni znajdowały się nanocząsteczki Ru. Wielkość ta mieściła się w przedziale od 1 ÷ 10 mikrometrów. Przykładowe mikrofotografie SEM i TEM są przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 33. Mikrofotografie SEM ziaren molibdenu (a) oraz mikrofotografie TEM nanocząsteczek rutenu na molibdenie (1% Ru/Mo) w jasnym polu (b) i w ciemnym polu (c) [I].

3.4. Badania aktywności nanokatalizatorów

Nanometaliczne katalizatory heterogeniczne są materiałami wszechstronnymi, mającymi zastosowanie w reakcjach różnego typu. Ich aktywność występuje bezpośrednio na granicy faz, wobec czego stan skupienia reagentów nie stanowi ograniczeń. Aktywność katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem układów bimetalicznych, badano w dwóch reakcjach w fazie gazowej – reakcji rozkładu amoniaku i reakcji metanizacji dwutlenku węgla. Badania poszerzono o eksperymenty w fazie ciekłej, wybierając do testów reakcje konwersji glicerolu do cyklicznych acetalu. Umożliwiło to zbadanie potencjału katalitycznego większego zbioru nanokatalizatorów oraz synergii zachodzącej między poszczególnymi składnikami układów. Stosowane w dalszych rozdziałach symbole Pd, Ru, Re, Rh, Ir oraz ich kombinacje odnoszą się do nanocząstek tych metali.

3.4.1. Porównanie aktywności katalizatorów

Porównanie danych uzyskanych w wyniku eksperymentu katalitycznego z danymi literaturowymi często jest utrudnione lub wręcz nie jest możliwe, ponieważ parametry reakcji, przepływu i złoża katalizatora są rzadko opisywane z wystarczającą dokładnością. Wyniki prezentowanych tu badań są porównywane z danymi literaturowymi poprzez wartości TON i TOF, wskaźniki pozwalające na bezpośrednie porównanie wyników reakcji katalitycznych wykonywanych w różnych laboratoriach. Ilość cykli katalitycznych TON (ang. Turnover Number) oznacza liczbę moli substratu ulegającego reakcji przypadających na jeden mol katalizatora (wzór 1.). Częstotliwość cykli katalitycznych TOF (ang. Turnover Frequency) oznacza stosunek liczby moli substratu ulegającego reakcji w danej jednostce czasu, do liczby moli użytego katalizatora (wzór 2.).

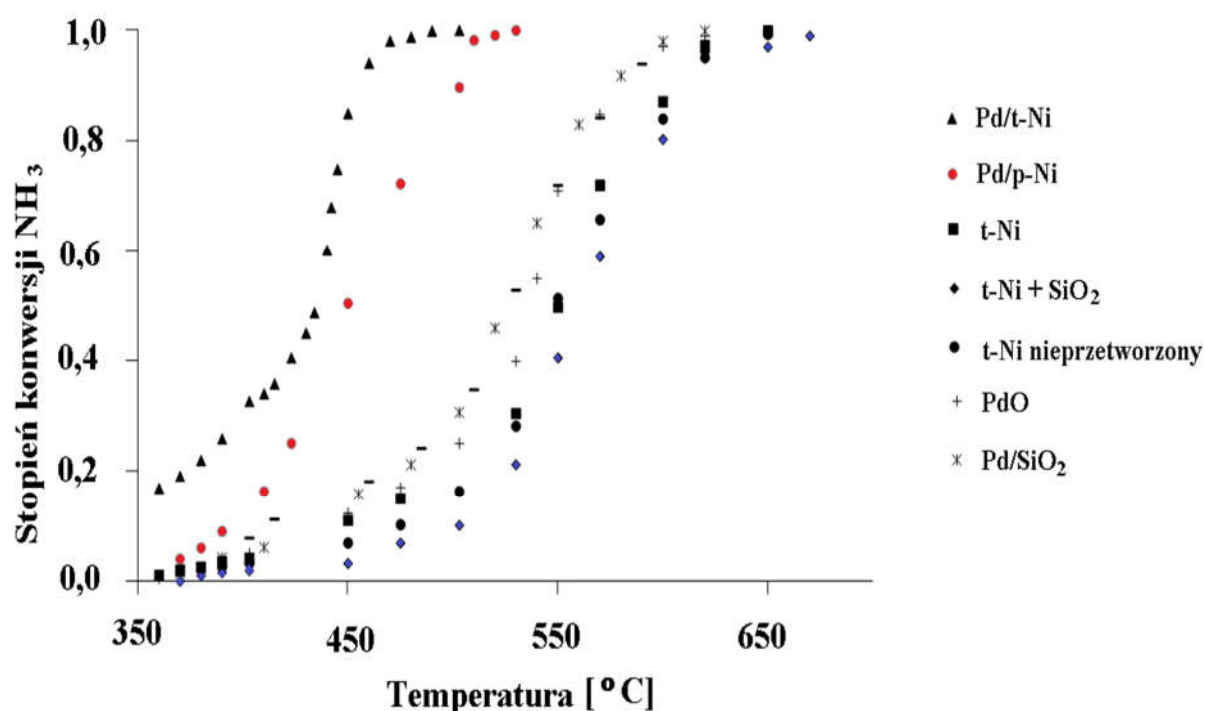
$$\text{TON} = \frac{\alpha \cdot n_{\text{sub}}}{n_{\text{kat}}} [\text{mol mol}^{-1}] (1)$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} [\text{h}^{-1}] (2)$$

gdzie: α – stopień konwersji układu, n_{sub} – całkowita liczba moli substratu, n_{kat} – liczba moli atomów metalu aktywnego, t – czas.

3.4.2. Rozkład amoniaku

Dane eksperymentalne były w pełni odtwarzalne dla powtórzeń z niezależnie syntezowanych próbek katalizatorów. W eksperymencie, temperatura potrzebna do osiągnięcia całkowitej konwersji amoniaku, w zależności od przepływu, mieściła się w zakresie 450 – 600 °C. Porównano aktywność układu Pd/Ni w odniesieniu do szeregu materiałów referencyjnych, w szczególności do próbek kontrolnych nośnika (ziaren t-Ni i ziaren t-Ni), które zostały przygotowane w analogiczny sposób do układu Pd/Ni, ale bez dodatku Pd. Wszystkie testowane układy były znacznie mniej reaktywne niż katalizator nano Pd osadzony na Ni. Szczególnie korzystnie wypada porównanie działania tego układu z aktywnością czystego nośnika Ni. Bimetaliczny układ Pd/Ni znacznie przewyższa aktywność Ni, dla którego wymagana była temp. ok. 650 °C, aby uzyskać 100% konwersji (rys. 34). Reaktywność badanego niklu może być porównana z opisanymi w literaturze wynikami dla podobnego układu Ni, który potrzebował 700 °C do uzyskania pełnej konwersji.



Rysunek 34. Wykres zależności stopnia konwersji NH_3 od temperatury w warunkach przepływu 2 dm³/h [II].

Katalizatory Ru były osadzane na różnych nośnikach i badane jako potencjalne układy katalityczne reakcji rozkładu amoniaku. W tabeli 2. przedstawiono porównanie wydajności otrzymywania wodoru, podanej jako częstotliwość cykli katalitycznych (TOF) dla katalizatorów Ru dostępnych w literaturze, tj. Ru/SiO₂ lub Ru/Al₂O₃ i wartości TOF dla nowego bimetalicznego katalizatora Pd/Ni. Dodatkowo, uwzględniono dane TOF dla układu Pd/SiO₂, który był używany jako prekursor dla bimetalicznego układu Pd/Ni i dla systemu Ru/SiO₂, który zsyntezowano dla porównania. Ta analiza dowodzi, że wydajność wodoru dla systemu nano Pd/Ni wypada korzystnie w porównaniu z katalizatorami bazującymi na Ru, które uważane są za najbardziej aktywne.

Tabela 5. Wartości TOF badanych katalizatorów vs. wartości TOF najbardziej aktywnych układów raportowanych w literaturze.

T [°C]	TOF ^a [mmol _{H2} /g _{met} min]					
	Pd/Ni (1% Pd) ^{b,c}	Pd/SiO ₂ (1% Pd) ^b	Ru/SiO ₂ (1% Ru) ^b	Ru/SiO ₂ (10% Ru) ^d	Ru/SiO ₂ ^e	Ru/Al ₂ O ₃ (5% Ru) ^f
400	143,3/55,4	18,8	0,0	4,5	16,5	12,5
450	372,4/221,2	52,9	2,7	11,4	32,9	39,6
500	437,9/392,9	108,3	8,7	20,0	43,2	117,0
550	brak	261,5	186,3	brak	48,1	240,0
600	brak	345,8	326,6	30,3	48,1	brak
650	brak	brak	brak	30,9	48,1	brak

a – literaturowe wartości TOF podane dla przepływu 3 dm³/h.

b – badane w niniejszej pracy.

c – Pd/t–Ni//Pd/p–Ni przy przepływie 2 dm³/h

d – [57].

e – stosunek Si/Ru wynosił 0.2 [73].

f – [72].

W doświadczeniu wykorzystano reaktor przepływowy o krótkim czasie kontaktu, gdzie aktywność wszystkich układów odniesienia została spłaszczona, tzn. obserwowana aktywność była bardzo podobna. Mimo to katalizator nano Pd/Ni wykazał wysoką aktywność.

Można to wytłumaczyć w następujący sposób: początkowo w układzie Ru/SiO₂ zaobserwowano, że zwiększenie ekspozycji Ru w strukturach SiO₂ mają pozytywny wpływ na aktywność katalityczną [73]. Zatem zmniejszenie dostępności katalizatora dla reagującego amoniaku, na przykład przez umieszczenie nanocząsteczek metali w porach nośnika, ogranicza przenoszenie masy. Powinno to powodować różnice w aktywności katalizatora w zależności od struktury poszczególnych katalizatorów. Porównując dane literaturowe dla katalizatorów Ru na SiO₂, widać stosunkowo duże odchylenia wartości TOF, szczególnie w niższych temperaturach, np. wartość TOF w zakresie od 4,5 do 16,5 mmol_{H2}/g_{met} min w 400 °C. Ten efekt jest mniej

istotny w wyższych temperaturach, np. w 650 °C, gdzie różnica w wartościach TOF jest mniejsza, a wartości wynoszą odpowiednio 30,9 i 48,1 mmol_{H2}/g_{met} min. Im niższa jest temperatura reakcji, tym niższa jest zdolność penetracji reagujących gazów, a co za tym idzie, przenoszenie masy jest ograniczone.

Dla pełniejszego porównania, przygotowano i przetestowano katalizator nano Ru/SiO₂. Również zaobserwowano małą aktywność katalityczną w niskich temperaturach (od 0,0 mmol_{H2}/g_{met} min w 400°C do 8,7 mmol_{H2}/g_{met}min w 500 °C). Była ona spowodowaną prawdopodobnie zablokowaniem nanocząsteczek metalu w porach krzemionki. Podobnie jak w przypadku układów znalezionych w literaturze, ograniczenie transferu masy traciło tu na istotności wraz ze wzrostem temperatury rozkładu amoniaku. Przykładem jest wartość TOF dla 1% katalizatora Ru/SiO₂ w 600 °C jest wyższa (326,6 mmol_{H2}/g_{met}min) niż dla najbardziej aktywnego układu 10% Ru/SiO₂ (30,3 mmol_{H2}/g_{met}min). Natomiast w kontekście przebadanych układów, 1% Pd/SiO₂ wykazał wyższą aktywność (372,4 mmol_{H2}/g_{met}min w temp. 450 °C) niż układ 1% Ru/SiO₂, szczególnie w niższych temperaturach reakcji.

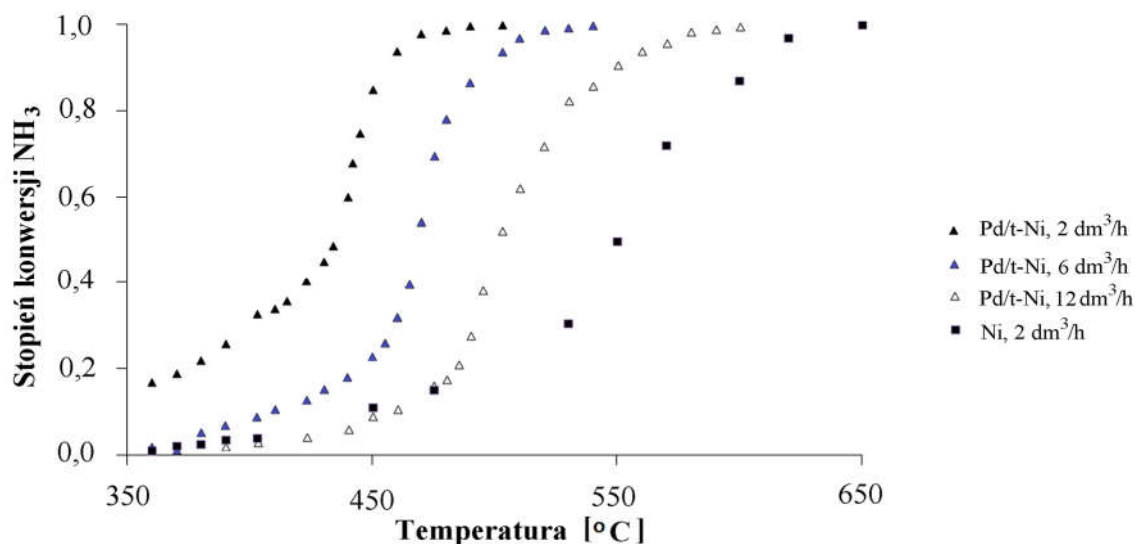
Powierzchnia właściwa badanych katalizatorów określona metodą BET wynosi: 203,8 m²/g (Ru/SiO₂); 187,4 m²/g (Pd/SiO₂); 120,5 m²/g (Pd/t-Ni); 209,1 m²/g (Pd/p-Ni). Widać tu wyraźną różnicę między układami bazującymi na nośniku SiO₂ (powierzchnia wynosiła ok. 200 m²/g) i układem bimetalicznym Pd/t-Ni (120,5 m²/g). Ziarna t-Ni, które są wykorzystywane jako nośnik, charakteryzują się małą porowatością, przy stosunkowo dużych rozmiarach, co decyduje o dostępności nanocząsteczek Pd na powierzchni t-Ni. Natomiast w układzie Pd/SiO₂ nanocząsteczki pozostają wewnątrz porów SiO₂, co znacząco zmniejsza ich dostępność podczas rozkładu amoniaku i w konsekwencji obniża aktywność układu.

Dostępność Pd na nośniku Ni i efekty przeniesienia masy nie mogą w pełni wyjaśnić wysokiej aktywności układu Pd/Ni, ponieważ zaobserwowano małą aktywność, gdy ziarna Ni badano bez nanocząsteczek Pd lub Pd (O) bez Ni. W tym samym czasie Pd/p-Ni o wyższej powierzchni (209,1 m²/g) był mniej reaktywny niż układ Pd/t-Ni, ale nadal dużo bardziej reaktywny niż czyste układy Pd lub Ni. Oznacza to, że synergiczne interakcje Ni/Pd są istotnym elementem sprzyjającym wysokiej aktywności katalizatora w warunkach eksperymentalnych.

Również krótki czas kontaktu uniemożliwia osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej układów. Z drugiej strony temperatura była stabilizowana przed wykonaniem pomiarów w każdej z badanych temperatur. Zatem reakcja zachodziła w warunkach, w których przenoszenie ciepła nie było czynnikiem ograniczającym.

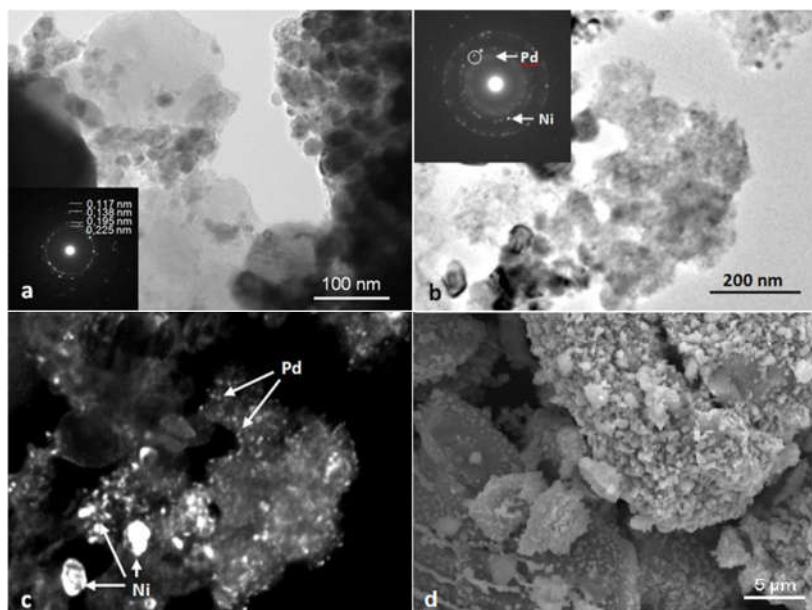
Proszek t-Ni, który początkowo stosowano do przygotowywania katalizatora, zawierał do ok. 3% Ca na powierzchni (wykazane przez EDXRF i XPS). Każdy dodatkowy składnik może być nowym źródłem synergii w układach katalitycznych [253]. Na przykład metale alkaliczne, zostały opisane jako czynniki redukujące i źródło wodoru [254]. Dla potwierdzenia roli Ca, przygotowano katalizator bazujący na nośniku p-Ni, nie zawierający Ca, co wykazała zarówno analiza XPS jak i EDXRF. Najwyższą aktywność w najniższych temperaturach obserwowano dla katalizatora przygotowanego dla t-Ni o najwyższej zawartości Ca. Dla katalizatora zawierającego nikiel wysokiej czystości (wolnego od zanieczyszczeń Ca), obserwowano niższą aktywność, która była jednak wyższa niż aktywność układów referencyjnych Ni lub Pd. Energia aktywacji obliczona dla katalizatorów t-Ni i p-Ni wyniosła odpowiednio 59 kJ/mol i 64,1 kJ/mol. Porównanie wydajności otrzymywania wodoru w układach Ca i bez Ca, szczególnie w niskich temperaturach, wykazywało dużą różnicę na korzyść układu zawierającego Ca, tj. w 400 °C TOF Ca: ok. 143 mmol_{H2}/g_{Pd} min (579 mol_{I_{NH3}}/mol_{Pd}h) vs. TOF bez Ca: ok. 55 mmol_{H2}/g_{Pd}min (224 mol_{I_{NH3}}/mol_{Pd}h). Ten efekt jest znacznie mniej wyraźny w wyższych temperaturach.

Należy również przeanalizować wpływ powierzchni nośników t-Ni oraz p-Ni (120 dm³/g (Pd/t-Ni) na 209,1 m²/g (Pd/p-Ni)) na przebieg reakcji. Mimo, iż wartość wielkości powierzchni Pd/p-Ni jest zbliżona do wartości Pd/SiO₂, pallad jest osadzony na powierzchni Ni w postaci stałych nanocząsteczek, nie zaś tych, które zostały zredukowane z fazy ciekłej, mogących penetrować pory nośnika SiO₂ w układzie Pd/SiO₂. Na zdjęciach TEM można zaobserwować wyraźnie widoczne nanocząsteczki Pd na powierzchni p-Ni oraz różnice wielkości powierzchni t-Ni i p-Ni (rys. 24).



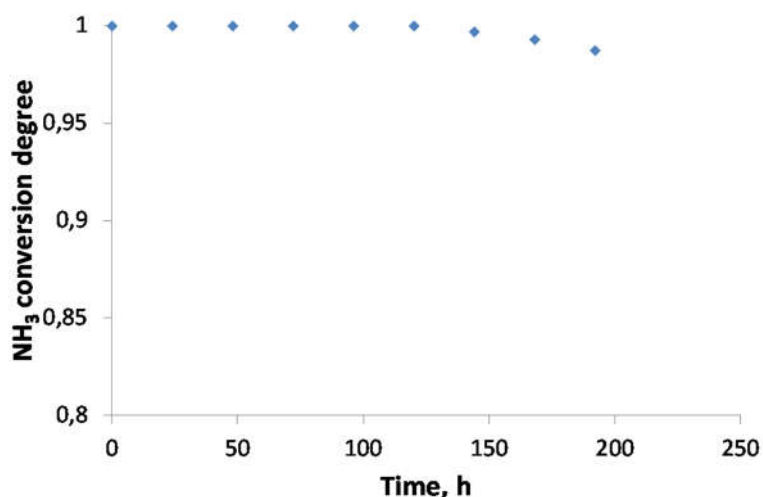
Rysunek 35. Wykres zależności stopnia konwersji NH_3 od temperatury w warunkach przepływu $2 \text{ dm}^3/\text{h}$, $6 \text{ dm}^3/\text{h}$ i $12 \text{ dm}^3/\text{h}$ dla Pd/t-Ni (trójkąty) oraz t-Ni (kwadrat) [II].

Porównanie wyników rozkładu amoniaku dla katalizatora Pd osadzonego na t-Ni, które zarejestrowano dla różnych przepływów masy amoniaku w zakresie od 2 do $12 \text{ dm}^3/\text{h}$, są przedstawione na rysunku 35. TOF może osiągnąć wartość $2615 \text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{Pdmin}} (10.571 \text{ mol}_{\text{NH}_3}/\text{mol}_{\text{Pd}}\text{h})$ w 600°C przy przepływie $12 \text{ dm}^3/\text{h}$. Interesujące jest również porównanie zachowania surowego katalizatora po wstępnej aktywacji przez redukcję wodorem. Wstępna redukcja nie wywoływała żadnej różnicy w aktywności katalitycznej, co wskazuje, że podczas krakingu amoniaku w obecności surowego katalizatora nano-Pd/Ni, nawet w niskich temperaturach wodór tworzy się w ilości wystarczającej do natychmiastowego zredukowania małej ilości stosowanego katalizatora. Ta samoczynna aktywacja przez redukcję metalu jest widoczna przy porównaniu struktury katalizatora przed i po reakcji, na co wskazuje znacznie wyższy stosunek wolnego metalu do tlenku metalu (Pd lub Ni). Po reakcji z katalizatorem na t-Ni dominował udział stanu metalicznego (to znaczy dolna linia energetyczna $[335,4 \text{ eV}]$ przypisana metalicznemu Pd w spektrum XPS) dominowała względem linii PdO ($336,6 \text{ eV}$). Dla multipletu Ni 2p wykryto te same efekty, dla których szczyt widma, który był zdominowany przez tlenek, zmniejszył natężenie w stosunku do tego, który był związany ze stanem metalicznym ($582,45 \text{ eV}$). Ten sam efekt zaobserwowano dla katalizatora p-Ni. W szczególności, dla katalizatorów opartych na Ni obserwowano uprzednio autoaktywację w wyniku formowania wodoru in situ [255].



Rysunek 36. Mikrofotografia TEM (a, b, c) i SEM (d) katalizatora Pd/t-Ni po trwającej 200 h reakcji rozkładu amoniaku [II].

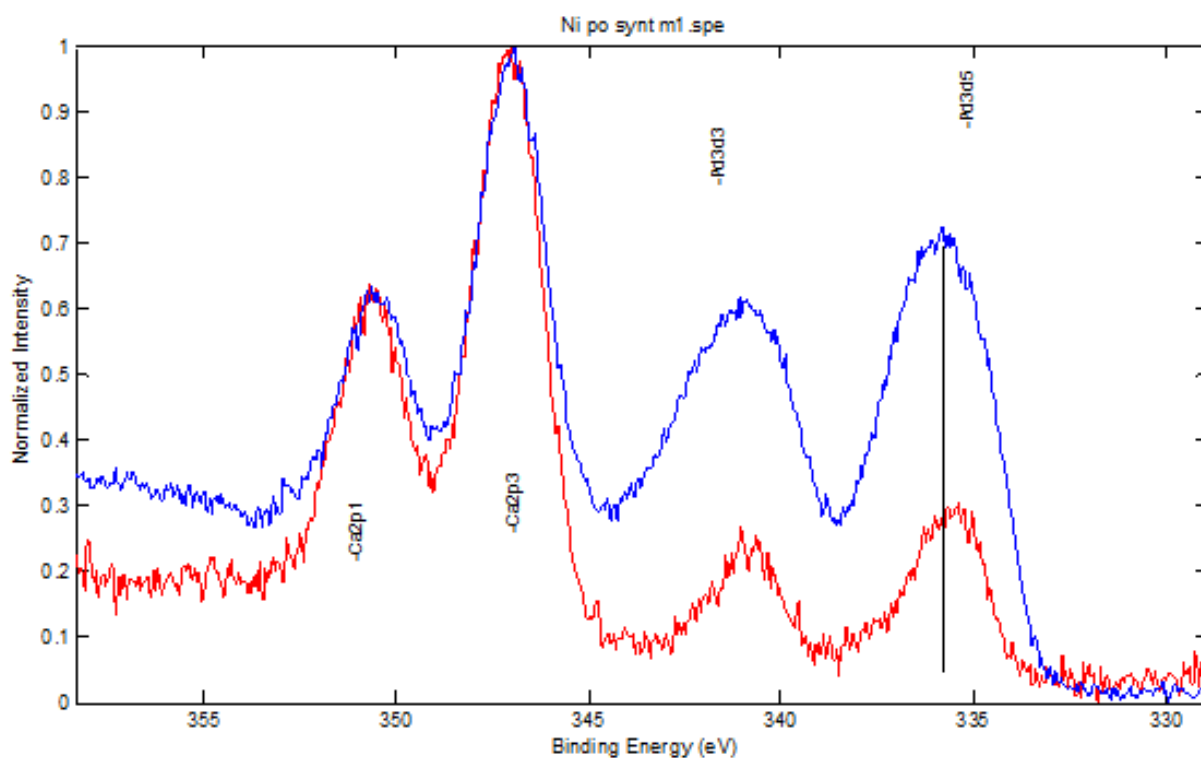
W dodatkowej serii eksperymentów sprawdzono stabilność katalizatora w trakcie długotrwałego przetwarzania amoniaku. Po 200 godzinach pracy w temperaturze 400 °C wydajność katalizatora Pd/p-Ni zmniejszyła się o ok. 0,27%. Z kolei katalizator bazujący na t-Ni działał przy znacznie większej amplitudzie temperatur (do 700 °C) i wykazał spadek konwersji od 100% do 98,76%, tj. ok. 1%.



Rysunek 37. Test stabilności katalizatora Pd/t-Ni. Zależność stopnia konwersji od długotrwałej eksploatacji (200 h) w temperaturze 700 °C [II].

Analiza XPS powierzchni katalizatora przed i po reakcji, wykazała dużą rozbieżność w stosunku do zawartości Pd i Ni (szacowanej na całkowitą ilość Pd i Ni) z danych XPS i EDXRF przed i po reakcji. Przykładowo w przypadku systemu t-Ni, zgodnie z danymi XPS,

stosunek Pd do Ni zmienił się znacząco podczas reakcji i wynosił 0,04 po reakcji (0,31 dla katalizatora przed procesem). Dla porównania podobne dane EDXRF wykazały praktycznie brak zmian w stosunku Pd do Ni. Wobec tego, wnioskować można, że zmiany w stosunku Pd do Ni są ograniczone do obszaru powierzchni i mogą być obserwowane tylko przy użyciu XPS, który nie może przeniknąć do pełnej głębokości katalizatora. Z drugiej strony, ponieważ stosunek Pd do Ni uwzględnia całkowitą ilość Pd i Ni, a nie tylko ich formy metaliczne, zmiany nie mogą być wyjaśnione przez proste wzbogacenie powierzchni metaliczną formą Ni wynikające z redukcji utlenionej formy dominującego składnika powierzchniowego w obecności niewielkiej ilości Pd (około 1%). Dlatego fakt, że podczas reakcji nanocząstki Pd mogą izolować się z samej powierzchni (XPS), ale zostają zachowane w całej objętości katalizatora (EDXRF), wymaga innego wytłumaczenia. Dla porównania stosunek Pd do SiO₂ badany z wykorzystaniem metody XPS również zmniejszył się w wyniku reakcji. Takie zmiany zachodzące na samej powierzchni katalizatora, wskazują na wzbogacenie warstwy powierzchniowej w krzemionkę. Faktyczne, obserwowane jest spiekanie krzemionki w stosunkowo niskich temperaturach, w obecności innych pierwiastków, na przykład bezpostaciowych stopów Pd-Ni-Si [256, 257]. Zmiany tego typu, zachodzące na powierzchni katalizatora nie wywierają jednak istotnego wpływu na jego aktywność katalityczną.



Rysunek 38. Analiza XPS katalizatora nano Pd na t-Ni przed (niebieski) i po 200 godzinach konwersji amoniaku (czerwony) [II].

3.4.3. Metanizacja CO₂

Najbardziej aktywnym katalizatorem okazał się układ 1% wag. Ru/Ni, dla którego obserwowano 100% konwersję w temperaturze ok. 200 °C, przy warunkach początkowych około 150 °C. Ponadto w układzie reakcyjnym nie wykryto innych produktów, co oznacza, że selektywność również wynosiła 100%. Aktywność układu Ru/Ni znacznie przekroczyła materiał referencyjny, np. w celu osiągnięcia 100% konwersji czysty Ni wymagał temperatury ok. 500°C, zaś Ru/SiO₂ ok. 400 °C. Dla porównania, w literaturze można znaleźć układ bimetaliczny Ru-Ni, który w 400 °C uzyskał 82.7% konwersji z 100% selektywnością otrzymywania metanu [120].

Wszystkie alternatywne układy były mniej reaktywne niż nanocząsteczki Ru na nośniku Ni, których wydajność TOF wynosiła 940 h⁻¹ w temperaturze 204 °C. Już w tych warunkach zaobserwowano pełną 100% konwersję do metanu. Natomiast w temperaturze 410 °C ten sam układ wykazał wartość TOF wynoszącą 1804,6 h⁻¹, podczas gdy najbardziej reaktywny system nano-Ru opisany w literaturze, Ru/TiO₂, wykazał wartość TOF ok. 487 h⁻¹ w temperaturze 180 °C. Wzrost zawartości Ru na nośniku Ni do 2% powoduje spadek aktywności katalizatora do ok. 732 h⁻¹ w 369 °C. Być może większe ilości nano-Ru naniesione na nośnik nie występuje bezpośrednio na powierzchni katalizatora w formie preferowanej dla przebiegu reakcji. Zmniejszenie aktywności katalizatora może być również spowodowane aglomeracją metalu, wynikającą ze wzrostu jego stężenia na powierzchni. Doniesienia literaturowe mogą potwierdzać powyższe przypuszczenia, ponieważ najbardziej aktywny opisany katalizator nano-Ru zawiera ok. 0,8% wag. Ru [85].

Tabela 6. Wartości TOF badanych katalizatorów oraz najbardziej aktywnych układów opisanych w literaturze [85, 94, 120, 258-264].

	Katalizator	T [C°]	TOF [h ⁻¹]
1	1.0% Ru/SiO ₂	381	1208.6
2	1.0% Ru/SiO ₂ ^a	390	1177.1
3	0.5 % Ru/SiO ₂ ^a	400	2374.8
4	1.0% Re/SiO ₂ ^a	481	2625.1
5	1.0% Rh/SiO ₂	493	1208.9
6	1.0% Ir/SiO ₂	435	2626.9
7	1.0% Pd/SiO ₂	510	600.1
8	1.5 % Ru/Pd	204	940.0
9	1.5 % Ru/Pd	410	1804.6
10	0.3 % Ru/Ni	245	4320.0
11	1.9 % Ru/Ni	369	731.7
12	1.0 % RuRe/Ni	223	1592.5

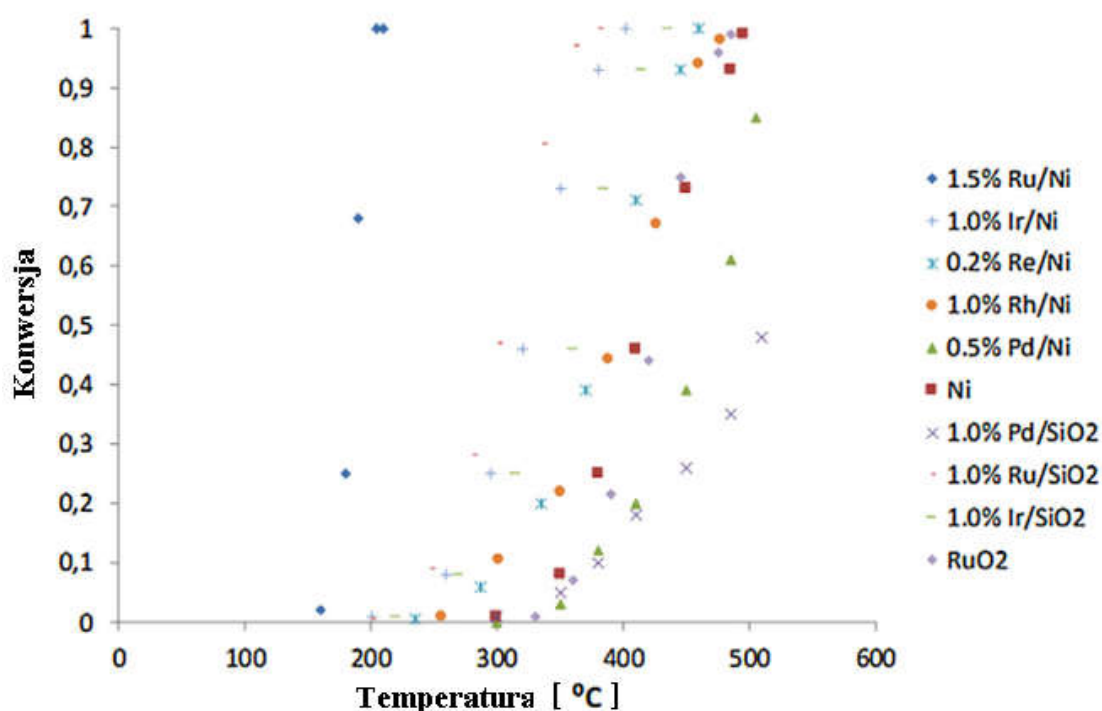
13	2.0 % RuRe/Ni	431	650.8
14	0.2 % Re/Ni	460	13854.7
15	1.0 % Rh/Ni	477	1158.2
16	1.0 % Ir/Ni	402	2993.4
17	0.5 % Pd/Ni	505	2423.0
18	Ni	300/500	0/7.8
19	4.3 % Ni/SiO ₂ -RHA	500	124.6
20	4.1 % Ni/SiO ₂ -gel	500	98.0
21	3.5 % Ni/SiO ₂ -RHA	500	127.1
22	10.0 % Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	300	786.1
23	15.0 % Ni/TiO ₂	218	41.9
24	0.8 % Rh/TiO ₃	180	487.3
25	20.0 % Ni/H-Al ₂ O ₃ ^b	234	31.4
26	(10.0 % Ni; 1.0 % Ru) Ni-Ru/ γ -Al ₂ O ₃ b	350	222.9
27	2.0 % Ru-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	300	2256.0
28	3.0 % Ni/MCM-41 ^c	400	503.1
29	20.0 % Ni/MC γ -Al ₂ O ₃	300	11.9

a – katalizator komercyjnie dostępny Riogen.

b – matryca Al₂O₃.

c – nanokrystaliczny mezoporowaty γ – Al₂O₃ MC.

W trakcie badań porównano aktywności nano-Ru/SiO₂, przygotowanego na potrzeby eksperymentów z dostępnym handlowo produktem Ru/SiO₂. W reaktywności tych układów występuje duża różnica w obrębie niskich temperatur, tzn. reakcja zaczyna się od ok. 200 °C dla nano-Ru/SiO₂, natomiast dla komercyjnego Ru/SiO₂ dopiero przy ok. 270 °C.



Rysunek 39. Wykres zależności stopnia konwersji CO₂ od temperatury dla poszczególnych katalizatorów [III].

Ponadto porównano również wpływ wielkości ziaren nośnika Ni na aktywność katalizatora. Ten parametr nieznacznie wpływa na reaktywność układu, mianowicie większe ziarna nośnika (50 μm wobec 5 μm) uzyskują wyższą konwersję przy nieco niższych temperaturach prowadzenia reakcji. Efekt ten prawdopodobnie wynika z efektu limitującego przenoszenie masy, który ma większe znaczenie dla mniejszych ziaren. Warto wspomnieć, że wyniki są bardzo powtarzalne nawet przy użyciu próbek pochodzących od różnych producentów (Avantor vs. Sigma-Aldrich).

Badanie stabilności katalizatora nano-Ru/Ni prowadzono pod kątem określenia wpływu temperatury i ilości cykli na dezaktywację katalizatora. Jak wynika z eksperymentu katalizator ten jest podatny na dezaktywację w niskich temperaturach do 230 $^{\circ}\text{C}$, nawet podczas wielokrotnego recyklingu. Ponadto wyniki testów prowadzonych w wyższych (>210 $^{\circ}\text{C}$) lub niższych (<170 $^{\circ}\text{C}$) temperaturach wykazują wyższą stabilność katalizatora niż w obszarze pośrednim. Może być to związane z tym, że reakcja w temperaturze pośredniej jest kontrolowana przez kinetykę, podczas gdy w najwyższej temperaturze (> 210 $^{\circ}\text{C}$) obserwowano kontrolę termodynamiczną. W najniższych temperaturach katalizator nie reaguje. Tak więc, w obszarze kinetycznym czas potrzebny do pełnego przereagowania substratów (przy stałym przepływie) nie był wystarczający, aby zużyć całą dostępną ilość strumienia CO_2 . Sekwencja aktywności w obszarze pośrednim wydaje się być uzasadniona, im wyższa jest liczba cykli, tym niższa jest również konwersja CO_2 . Ponadto obniżenie konwersji jest najbardziej wyraźne w temperaturze 190 $^{\circ}\text{C}$, tj. w średnim punkcie obszaru kinetycznego (170-210 $^{\circ}\text{C}$).

Proces metanizacji jest źródłem zanieczyszczenia układ reakcyjnego węglem, zaś osadzanie się węgla na powierzchni katalizatora przyczynia się do jego dezaktywacji. W związku z tym większa dezaktywizacja nastąpiła w trakcie dłuższego procesu np. 5 h, nawet w stosunkowo niskiej temperaturze 204 $^{\circ}\text{C}$. Osadzanie węgla na powierzchni katalizatora zostało potwierdzone przez analizę XPS próbek katalizatora po reakcji. Zdezaktywowany katalizator można w pełni reaktywować przez działanie wodorem. W typowych procesach obróbka 0,5 h w temperaturze 400 $^{\circ}\text{C}$ wystarcza do przywrócenia pełnej aktywności katalizatora. Kilka powtórzeń tego procesu nie uszkadzało katalizatora, który zachował zdolność regeneracji. Z kolei ciągłe działanie katalizatora powoduje niewielką dezaktywację. Analiza TG katalizatora wykonana po tym teście wskazuje na niewielki endotermiczne odwodornienie w temperaturze ok. 100 $^{\circ}\text{C}$, a następnie silny egzotermiczny efekt 130-600 $^{\circ}\text{C}$. Jednocześnie do ok. 400 $^{\circ}\text{C}$ obserwowano niezidentyfikowany ubytek masy, a powyżej 400 $^{\circ}\text{C}$

znaczny jej wzrost. Te efekty można połączyć najpierw z utlenianiem bardzo małej ilości osadzonego węgla (utrata masy), a następnie utlenianiem metalu (wzrost masy).

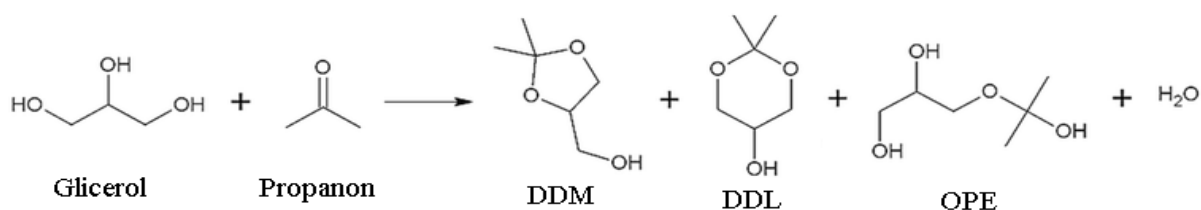
W układzie katalitycznym Ru/Ni, badanym przed procesem metanizacji, metale, zwłaszcza Ru, występują głównie w postaci tlenków. Właściwie nie obniża to wysokiej aktywności układu Ru/Ni. Analiza XPS katalizatora po reakcji wykazała dramatyczną zmianę składu chemicznego i stanu chemicznego Ru. Ilość węgla wzrosła kilkukrotnie, podczas gdy stosunek Ru/Ni zmalał.

Oprócz układów zawierających nano-Ru przetestowano również inne możliwe nanokatalityczne układy zawierające następujące metale: Re, Rh, Ir lub Pd. W niskich temperaturach (to jest około 200 °C) katalizator nano-Ru znacznie przewyższa aktywnością pozostałe badane katalizatory. Jednak w wyższych temperaturach (powyżej 400 °C) aktywność katalizatora nano-Re była najwyższa osiągając wartość TOF ok. 13855 h⁻¹. Wskazuje to na cztero- do dziesięciokrotną poprawę w porównaniu z jakimkolwiek innym systemem. Wynika to ze sposobu obliczania wartości wskaźnika TOF. Należy brać pod uwagę, że przy stałym przepływie odczynników wzrost ten jest przede wszystkim wynikiem znacznie mniejszej frakcji aktywnego metalu (Re = 0,2%). Można to wytłumaczyć prawdopodobnie wyższą odpornością Re na dezaktywację pod wpływem tworzących się warstw węglowych. Efekt taki opisano w literaturze [236, 265, 266]. Jednakże, próby domieszkowania katalizatora zawierającego nano-Ru przez dodatek nano-Re w celu uniknięcia dezaktywacji przez osadzanie się węgla, spowodowały znaczne obniżenie aktywności katalizatora. Można uznać, że w ramach doświadczenia nie zaobserwowano dodatniej synergii niestopowych nanoukładów Ru/Re.

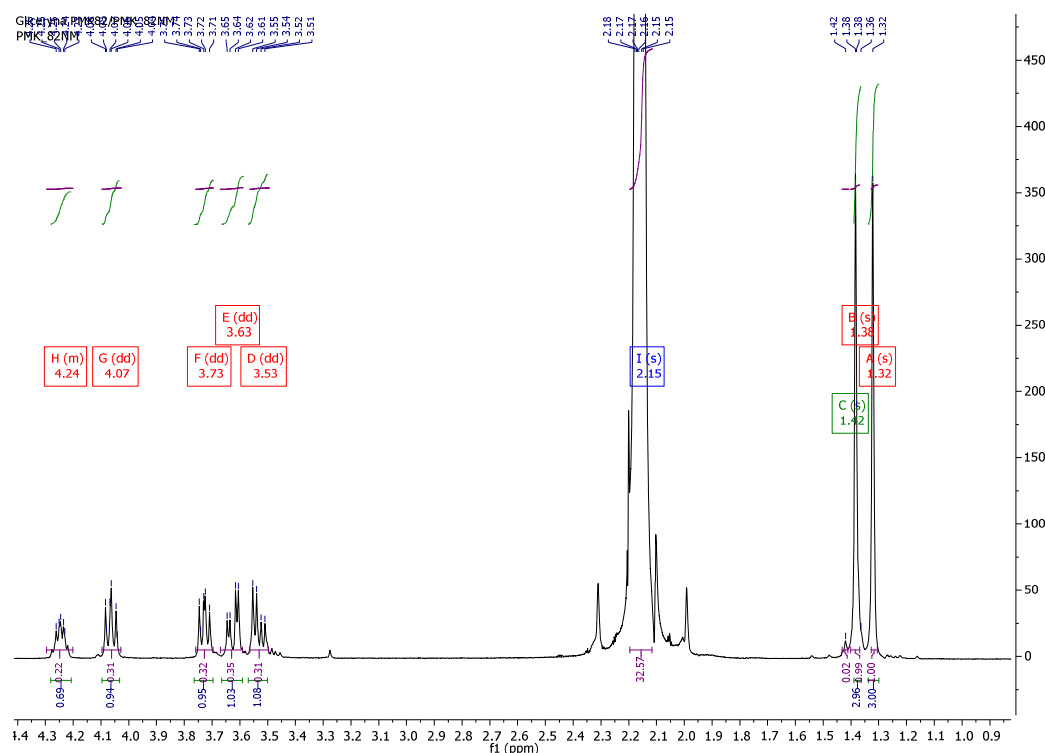
3.4.4. Acetalizacja glicerolu

W celu znalezienia najlepszego układu katalitycznego dla reakcji acetalizacji glicerolu z acetonem porównano szereg potencjalnych katalizatorów opartych na nanometalach Re, Ru, Ir, Rh, naniesionych na nano-krzemionkę, oraz różne kombinacje wyżej wymienionych nanocząstek metali. Wszystkie układy katalityczne zawierały 1,0% wagowy nanocząstek Re i/lub Ru i/lub Rh i/lub Ir w stosunku molowym 1 lub 1 : 1 lub 1 : 1 : 1, odpowiednio w połączeniach mono-, bi- lub trimetalicznych. Wyniki badań wskazują, że na początku reakcja bez użycia katalizatora, podobnie jak wykorzystanie samej nanokrzemionki, nie prowadziło do powstania cyklicznych acetalu, przedstawionych na schemacie 7. W takich warunkach, konwersja glicerolu była bardzo niska i nie przekracza 8%. Najwyższa wydajność katalizatora

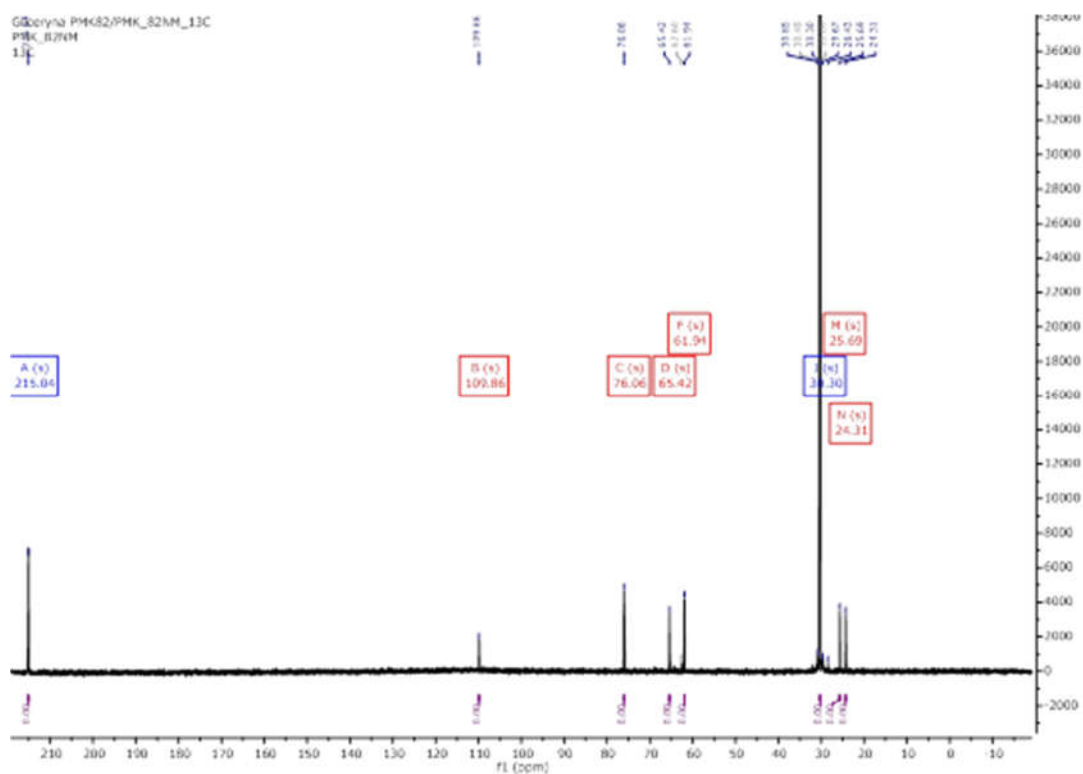
została wykazana dla monometalicznego nanoukładu Re/SiO₂, dla którego zaobserwowano 100% konwersji glicerolu z 94,1% selektywności dla solketalu. Wysoka wartość TON 1,862.1 [mol mol⁻¹], obliczona dla tego układu, wychodzi korzystnie względem wartości, obliczonych dla reakcji, prezentowanych w literaturze, szczególnie tych, obliczonych dla Mo w 40% MOPO/SBA-15 ton = 47,5 [mol mol⁻¹] [267], katalizator zeolitowy H-beta-1 ton = 116 [mol mol⁻¹] [135] lub w H₃PW₁₂O₄₀ Mg = 7,5 [mol mol⁻¹] [268]. Ponadto reakcję scharakteryzowano również przez wartości TOF zarejestrowaną dla zmian czasu reakcji 0,5, 3 i 20 h. Dla układu nano-Re/SiO₂ wartości te wynosiły odpowiednio ok. 3724, 621 i 93 [h⁻¹]. Ponadto reakcja praktycznie nie zachodziła, gdy wykorzystano komercyjny katalizator 1,0% Re/SiO₂ (Riogen, konwersja α = 3,9%).



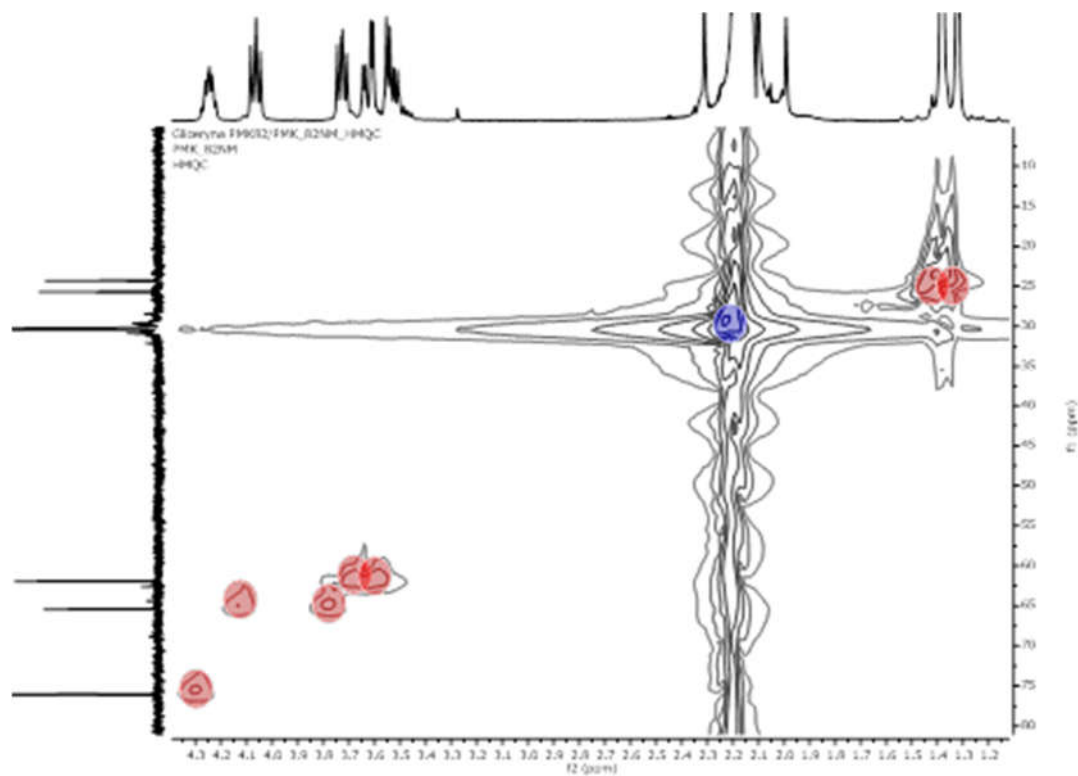
Schemat 7. Możliwe produkty reakcji acetalizacji glicerolu z propanonem. DDM- 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal), DDL- 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan, OPE- 3-(2-oksynylopropan-2-ol)propano-1,2-diol.



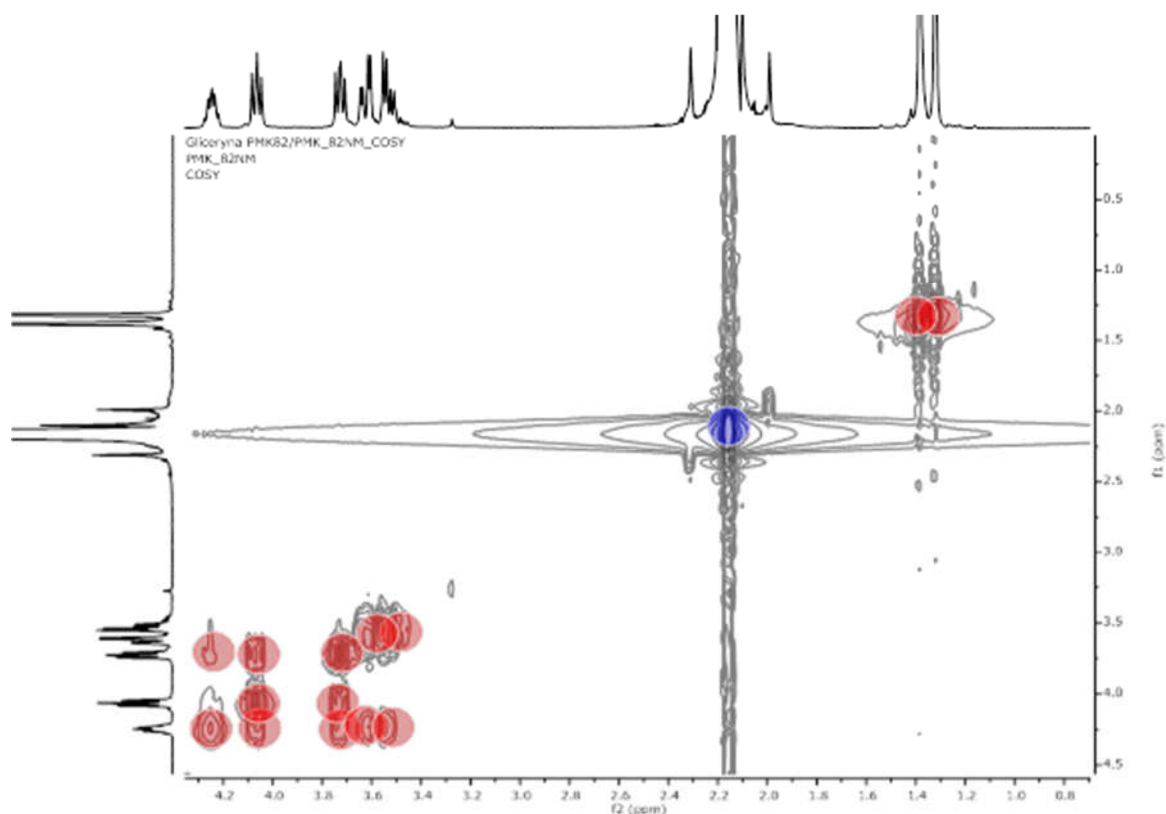
Rysunek 40. Przykładowe widmo ¹H NMR mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i acetonu [I].



Rysunek 41. Przykładowe widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i acetonu [I].



Rysunek 42. Przykładowe widmo COSY mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i acetonu [I].



Rysunek 43. Przykładowe widmo HMQC mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i acetonu [I].

Wysoka wydajność układu Re/SiO_2 może zostać dodatkowo zwiększona poprzez połączenie Re z Ir, który zapewnia podobną bliską 100% konwersję gliceryny, jednak przy nieco wyższej selektywności 96% i wartością TON 1891.6 [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Niektóre z pozostałych kombinacji również wykazywały wysoką aktywność i selektywność, jednak już niższą od wspomnianych układów z nano-Re.

Tabela 7. Wyniki badań reakcji acetalizacji glicerolu z propanonem^a przeprowadzonych dla poszczególnych katalizatorów nanometali na krzemionce.

Katalizator	α^b [%]	TON ¹	TOF ¹ (h ⁻¹)	TOF ² (h ⁻¹)	Selektywność [%] ^b			Wydajność [%] ^b		
					DDM	DDL	OPE	DDM	DDL	OPE
None	3.6	0	0	0	0	0	100	0	0	3.6
SiO ₂	3.6	0	0	0	0	0	100	0	0	3.6
1.0% Ru/SiO ₂	16.0	161.7	53.9	10.8	52.6	26.3	21.1	8.4	4.2	3.4
1.0% Re/SiO ₂	100	1862.1	620.7	124.1	94.1	2.7	3.2	94.1	2.7	3.2
1.0% Rh/SiO ₂	3.4	35.0	11.7	2.3	0	0	100	0	0	3.4
1.0% Ir/SiO ₂	2.9	55.7	18.6	3.7	0	0	100	0	0	2.9
1.0% ReRu(1:1)/SiO ₂	100	1310.2	436.7	87.3	93.4	1.9	4.7	93.4	1.9	4.7
1.0% RhRe(1:1)/SiO ₂	4.8	63.6	21.2	4.2	0	0	100	0	0	4.8
1.0% IrRh(1:1)/SiO ₂	3.8	50.9	17.0	3.4	0	0	100	0	0	3.8
1.0% ReIr(1:1)/SiO ₂	100	1891.6	630.5	126.1	96.0	2.0	2.0	96.0	2.0	2.0
1.0% RhRu(1:1)/SiO ₂	5.5	56.1	18.7	3.7	22.4	22.4	55.2	1.2	1.2	3.0
1.0% RuIr(1:1)/SiO ₂	4.3	57.0	19.0	3.8	0	0	100	0	0	4.3
1.0% RuRhIr(1:1:1)/SiO ₂	100	1221.2	407.1	81.4	93.5	2.8	3.7	93.5	2.8	3.7
1.0% ReRuIr(1:1:1)/SiO ₂	100	1480.6	493.5	98.7	91.7	2.8	5.5	91.7	2.8	5.5
1.0% ReRhIr(1:1:1)/SiO ₂	100	1493.5	497.8	99.6	92.4	2.0	5.6	92.4	2.0	5.6
1.0% ReRhRu(1:1:1)/SiO ₂	100	1213.0	404.3	80.9	94.3	2.9	2.8	94.3	2.9	2.8

a – warunki reakcji: stosunek molowy glicerol/aceton wynosił 1:10, 50 mg katalizatora, atmosfera N₂, 55°C, 3 h; b – DDM- 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal), DDL- 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan, OPE- 3-(2-oksynylopropan-2-ol)propano-1,2-diol; α – stopień konwersji; 1 – TON=n/ α , TOF=TON/t [h⁻¹]; 2 – TOF= α /n_{met} [h⁻¹].

Innym pierwiastkiem testowanym jako potencjalny katalizator acetalizacji glicerolu jest molibden Mo [269]. Badaniom poddano kombinacji Re, Ru, Rh, Ir, analogiczne do układów na nano-krzemionce, naniesione na ziarna Mo. W tym przypadku najbardziej aktywnymi katalizatorami okazały się te bazujące na nanocząsteczkach rutenu Ru. Mimo, iż konwersja również osiągała 100%, selektywność otrzymywania pięcioczłonowego pierścienia w porównaniu z sześcioczłonowym była znacznie niższa od obserwowanej dla układów na nośniku nano-krzemionkowym. Oznacza to, że oprócz DDM stwierdzono również stosunkowo wysoki udział DDL.

Tabela 8. Wyniki badań reakcji acetalizacji glicerolu z propanonem^a przeprowadzonych dla poszczególnych katalizatorów nanometali na molibdenie.

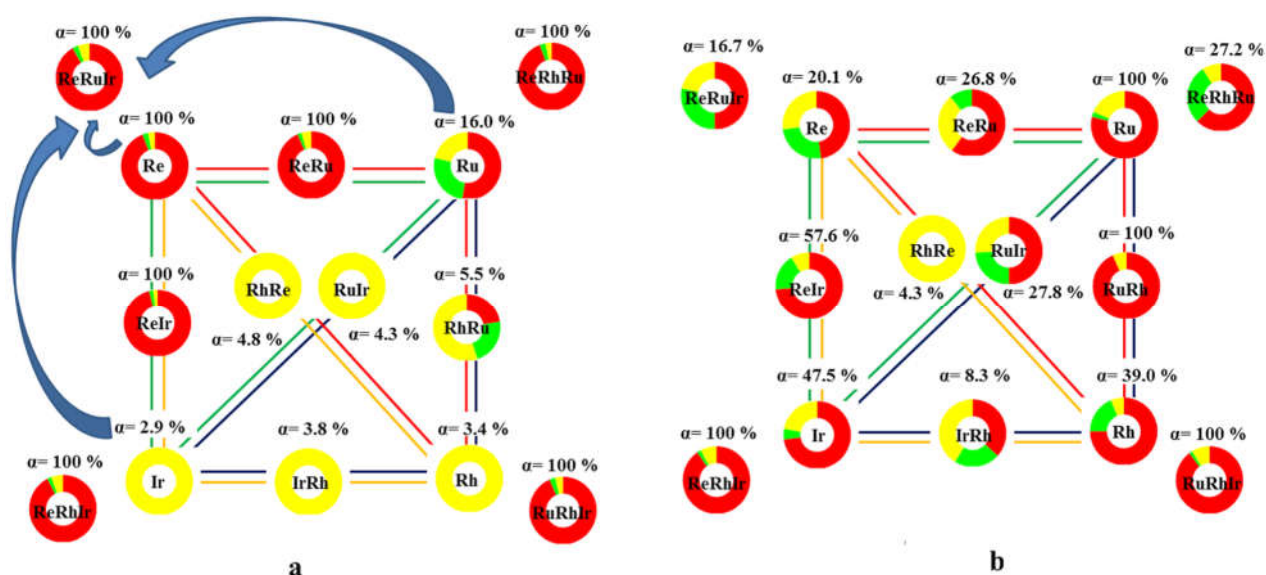
Katalizator	α^b [%]	TON ¹	TOF ¹ (h ⁻¹)	TOF ² (h ⁻¹)	Selektywność [%] ^b			Wydajność [%] ^b		
					DDM	DDL	OPE	DDM	DDL	OPE
None	3.6	0	0	0	0	0	100	0	0	3.6
Mo	7.2	0	0	0	0	0	100	0	0	7.2
1.0% Ru/Mo	100	1010.7	336.9	67.4	78.9	2.4	18.7	78.9	2.4	18.7
1.0% Re/Mo	20.1	374.3	124.8	25.0	47.8	25.1	27.1	9.6	5.0	5.4
1.0% Rh/Mo	39.0	401.3	133.8	26.8	75.0	18.8	6.2	29.3	7.3	2.4
1.0% Ir/Mo	47.5	913.0	304.3	60.9	72.8	5.1	22.1	34.6	2.4	10.5
1.0% ReRu(1:1)/Mo	26.8	351.1	117.0	23.4	60.1	29.0	10.9	16.1	7.8	2.9
1.0% ReIr(1:1)/Mo	57.6	1089.6	363.2	72.6	73.5	17.6	8.9	42.3	10.1	5.1
1.0% RhRe(1:1)/Mo	4.3	57.0	19.0	3.8	0	0	100	0	0	4.3
1.0% RuIr(1:1)/Mo	27.8	368.3	122.8	24.6	50	24.1	25.9	13.9	6.7	7.2
1.0% RuRh(1:1)/Mo	100	1019.8	339.9	68.0	93.4	0	6.6	93.4	0	6.6
1.0% IrRh(1:1)/Mo	8.3	111.3	37.1	7.4	36.7	22.2	41.1	3.0	1.8	3.4
1.0% RuRhIr(1:1:1)/Mo	100	1221.2	407.1	81.4	89.8	1.6	8.6	89.8	1.6	8.6
1.0% ReRuIr(1:1:1)/Mo	16.7	247.3	82.4	16.5	50.0	28.5	21.5	8.4	4.8	3.6
1.0% ReRhIr(1:1:1)/Mo	100	1493.5	497.8	99.6	90.4	1.9	7.7	90.4	1.9	7.7
1.0% ReRhRu(1:1:1)/Mo	27.2	329.9	110.0	22.0	62.6	28.3	9.1	17.0	7.7	2.5

a – warunki reakcji: stosunek molowy glicerol/aceton wynosił 1:10, 50 mg katalizatora, atmosfera N₂, 55°C, 3 h; b – DDM- 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal), DDL- 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan, OPE- 3-(2-oksynylopropan-2-ol)propano-1,2-diol; α – stopień konwersji; 1 – TON=n/ α , TOF=TON/t [h⁻¹]; 2 – TOF= α /n_{met} [h⁻¹].

Wyniki prezentowane w tabeli 7 i 8 zestawiono w formie wizualnej na rysunku 44, celem analizy interakcji między badanymi metalami. Mono-, bi- i trójmetaliczne katalizatory oraz ich selektywność są reprezentowane przez barwne okręgi. Każdemu układowi katalitycznemu przypisany jest adekwatny stopień konwersji [α] podany w procentach. Przedstawiono tu potencjalną synergię wieloskładnikowych kompozycji nanocząstek Re, Ru, Rh, Ir osadzonych na nano-SiO₂ i Mo. Katalizatory na bazie krzemionki wykazują średnio wyższą skuteczność niż molibdenowe analogi. Może to być związane z kwaśnym charakterem krzemionki. Zwłaszcza w przypadku nanocząstek Re i ich kombinacji ReRu, ReIr, ReRuIr,

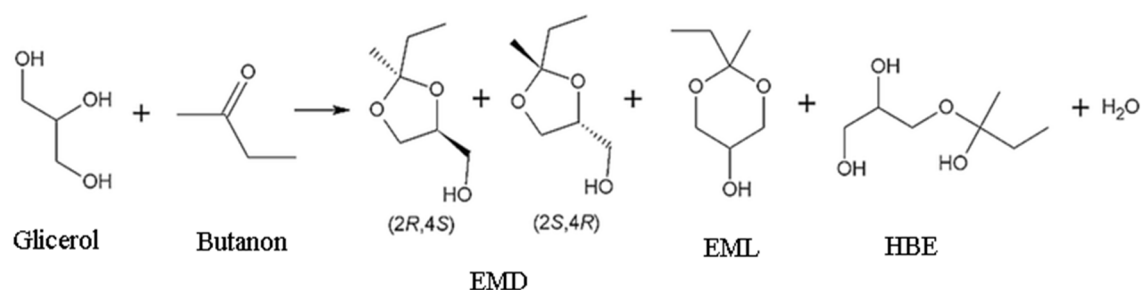
ReRhIr, ReRhRu zaobserwowano ok. 100% konwersji z dużą selektywnością względem tworzenia solketalu (ok. 91 - 96%). W przypadku nanocząstek Ru zaobserwowano znacznie gorszą skuteczność, konwersja α wyniosła 16%, a selektywność tworzenia solketalu (DDM) wyniosła ok. 52%. Jeszcze mniejszą aktywność uzyskiwano przy nanocząsteczkach Rh lub Ir, gdzie α wynosił odpowiednio 2,9% i 3,4%, a jedynym produktem był OPE. W układach bimetalicznych RhRe ($\alpha = 4,8\%$) i RhRu ($\alpha = 5,5\%$) dodatek Rh działa hamująco na aktywność Re ($\alpha = 100\%$) oraz Ru ($\alpha = 16\%$). Obniża się również selektywność względem otrzymywania solketalu z 94% (Re) do 0% (ReRh) oraz z 52,2% (Ru) do 22,4 % (RuRh). Dodatek Ir do układów bimetalicznych, które wykazywały niską aktywności, podnosi wydajność i selektywność.

Przeciętna konwersja i selektywność powstawania solketalu była niższa dla układów molibdenowych niż dla układów krzemionkowych. Ponadto selektywność tworzenia solketalu (DDM), czyli pięcioczłonowego pierścienia, obniża się na korzyść tworzenia pierścienia sześcioczłonowego (DDL). Spośród układów osadzonych na molibdenie, najwyższą konwersję α ok. 100% obserwowano dla układu nano-Ru, dla którego selektywność względem tworzenia solketalu wynosiła około 78%. Podobną selektywność uzyskano dla Ir (ok. 73%) i Rh (75%), jednak przy niskiej konwersji $\alpha = 47,5\%$ (Ir) oraz $\alpha = 39,0\%$ (Rh). W przypadku Re, zmiana nośnika obniżyła konwersję ($\alpha = 20,1\%$) i selektywność (47,8%). W przypadku nano układów bimetalicznych osadzonych na Mo obserwowano zarówno wzrost aktywności (ReIr, RuRh) jak i hamowanie aktywności (ReRu, IrRh, RuIr, RhRe) w porównaniu do układów monometalicznych. W przypadku nanoukładów trójmetalicznych na molibdenie, najbardziej efektywnymi katalizatorami o najwyższej selektywności tworzenia solketalu (ok. 90%) były ReRhIr i RuRhIr ($\alpha = 100\%$). Aktywność nanocząstek Re lub Ru została zwiększona przez nanocząstki Rh i Ir. Z kolei efekt osłabienia aktywności zaobserwowano dla katalizatora ReRuIr ($\alpha = 16,7\%$) w porównaniu z ReIr ($\alpha = 57,6\%$), ReRu ($\alpha = 26,8\%$) i Re ($\alpha = 20,1\%$). Dla układów ReRhRu ($\alpha = 27,2\%$) i ReRu ($\alpha = 26,8\%$) aktywność pozostała na podobnym poziomie, ale obniżyła się względem RuRh ($\alpha = 100\%$).

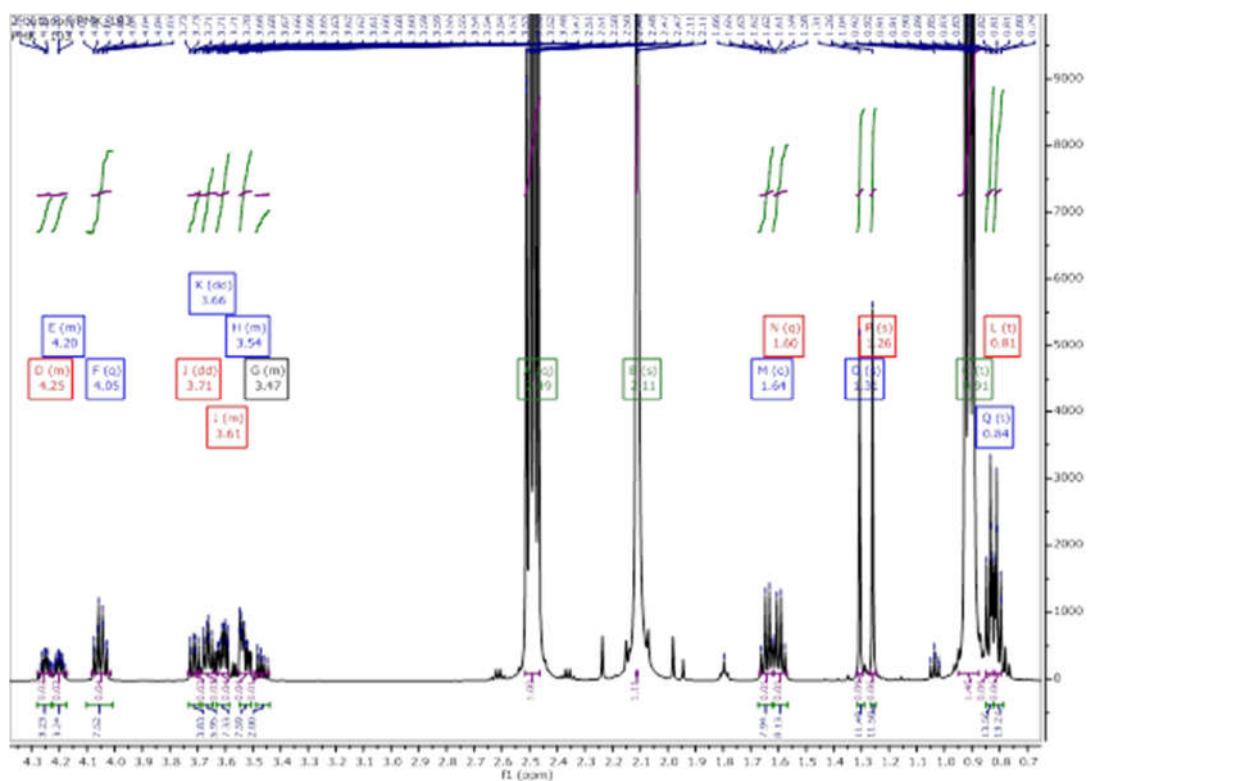


Rysunek 44. Schematyczne ujęcie synergii zachodzącej między metalami oraz jej wpływ na wydajność i selektywność reakcji konwersji glicerolu; a – metale na krzemionce; b – metale na molibdenie. Oznaczenia kolorystyczne: czerwony – DDM; zielony – DDL, żółty – OPE [I].

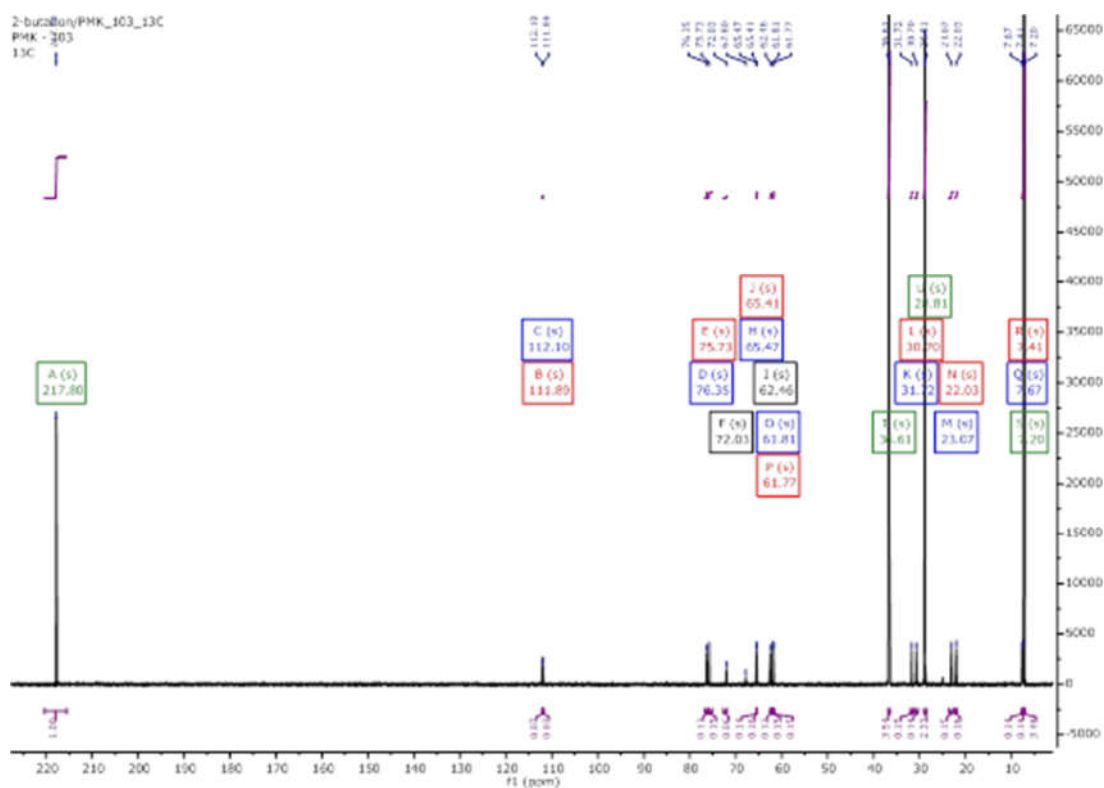
Dla potwierdzenia skuteczności metody i uniwersalnego charakteru układu katalitycznego przeprowadzono analogiczne reakcje acetalizacji glicerolu z butanonem. W tym celu wybrano katalizatory na krzemionce i na molibdenie, wykazujące najwyższą aktywność wobec układu glicerol – aceton. Cykliczny produkt tej reakcji, zawierający dwa chiralne węgle, może tworzyć dwa stereoizomery, przedstawione na schemacie 8. Jak się spodziewano, te stereoizomery powstały w niemal równych ilościach. W tej reakcji nowy system katalityczny Re/SiO₂ wykazywał jedną z najwyższych wydajności i osiągał ponad 92% konwersji glicerolu, 94.6% selektywności oraz wartość TON wynoszącą 1.724 [mol mol⁻¹]. Wartości te wypadają korzystnie w porównaniu do literaturowych wartości TON obliczonych dla W w H₃PW₁₂O₄₀ TON = 6.2 [mol mol⁻¹] [266].



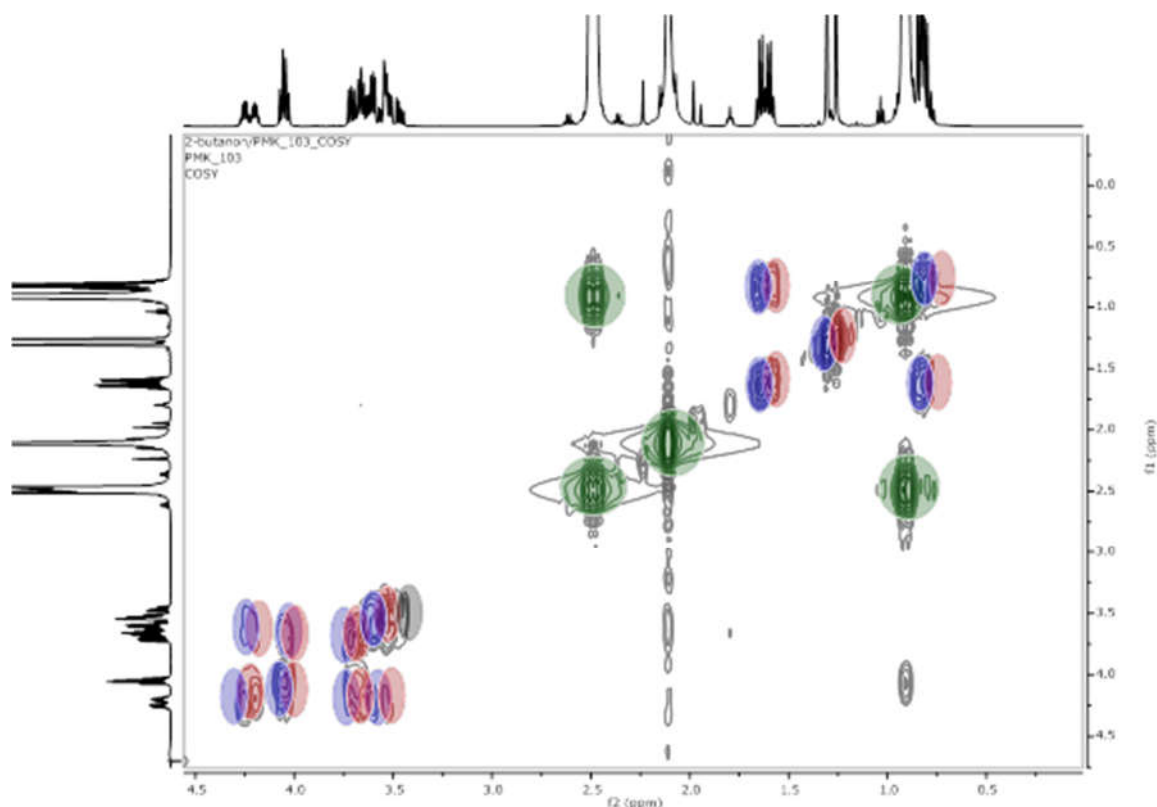
Schemat 8. Możliwe produkty reakcji acetalizacji glicerolu z propanonem. EMD- 1,3-dioxolano-2-etylo-2-metylo-4-metanol, EML- 2-etylo-2-metylo-5-hydroksy-1,3-dioksan, HBE- 3-(2-oksynylobutan-2-ol)propano-1,2-diol.



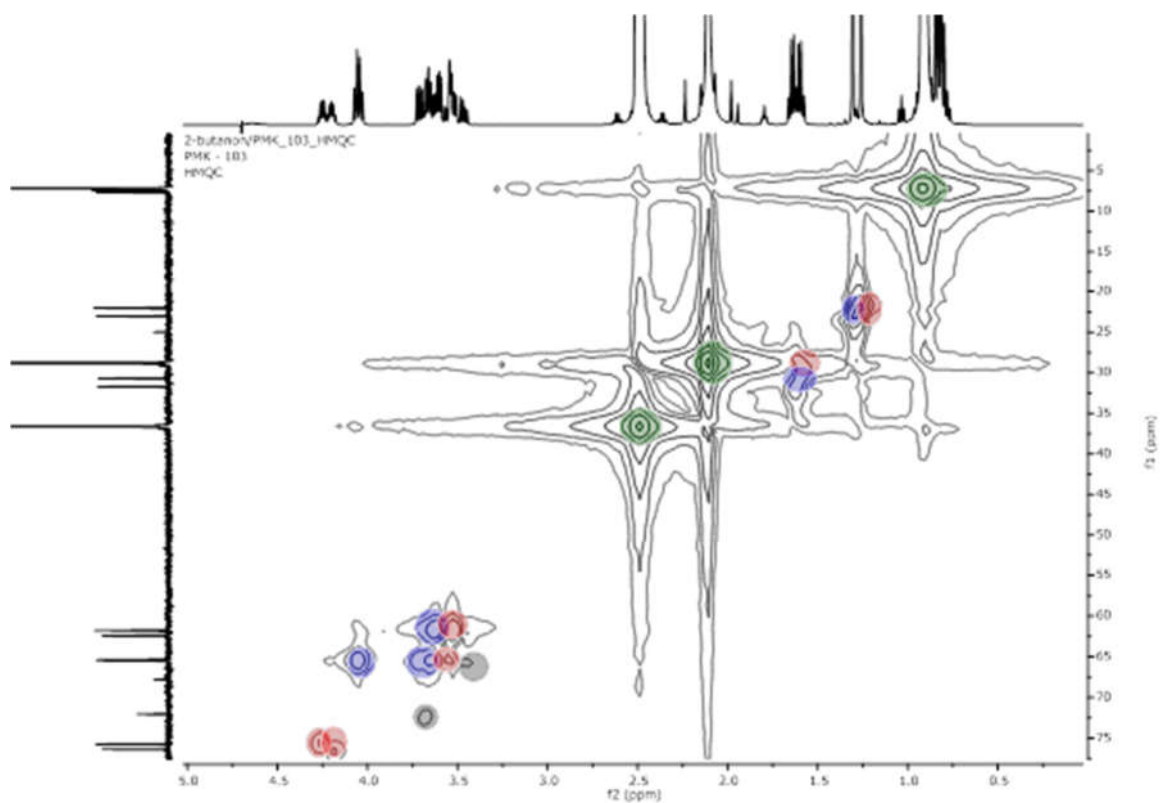
Rysunek 45. Przykładowe widmo ^1H NMR mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i butanonu [1].



Rysunek 46. Przykładowe widmo ^{13}C NMR mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i butanonu [1].



Rysunek 47. Przykładowe widmo COSY mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i butanonu [1].



Rysunek 48. Przykładowe widmo HMQC mieszaniny poreakcyjnej konwersji glicerolu i butanonu [1].

Badania wpływu temperatury na konwersję i selektywność tworzenia solketalu wskazuje, że chociaż glicerol reaguje z propanonem w temperaturze pokojowej (konwersja glicerolu osiąga ok. 100%), cyklizacja solketalu jest mniej selektywna niż w wyższej temperaturze 55 ° C. Głównym produktem ubocznym wśród innych produktów (OPE) był acykliczny addukt propanonu (selektywność do 10,3%) lub sześcioczłonowy pierścień DDL (selektywność do 12,5%). W temperaturze 35°C zawartość niecyklicznego adduktu glicerolu wyniosła ok. 5,3%, jednak może on dalej reagować wraz ze wzrostem czasu trwania reakcji.

Badania potencjału recyklingu katalizatora 1,0% wag. Re/SiO₂ wskazały, że wydajność systemu jest niemal w całości utrzymywana przez okres do dwóch cykli. Głównym powodem spadku aktywności katalitycznej jest powstawanie polimerów glicerolu, które blokują dostęp do katalizatora. Ten efekt zależy od właściwości poszczególnych katalizatorów i jest szczególnie zauważalny w wyższych temperaturach. Dlatego w dużych eksperymentach w temperaturze 35 ° C, katalizator zachowywał swoją pełną aktywność katalityczną przez trzy cykle, bez konieczności dodatkowego oczyszczania katalizatora.

Eksperymenty na dużą skalę, z udziałem układu glicerol-aceton (do 4L) przeprowadzono w celu oszacowania potencjalnego zastosowanie przemysłowego reakcji (tabela 9). Skład produktów reakcji, które uzyskano w tych eksperymentach potwierdzono za pomocą chromatografii gazowej (GC). Mimo, iż zawartość katalizatora została zmniejszona do 60% względem eksperymentów w małej skali, a temperatura była zbliżona do warunków otoczenia (30°C), zarówno konwersja, jak i selektywność pozostały wysokie: 100 % (konwersja) i 98 % (selektywność względem solketalu).

Tabela 9. Wyniki badań reakcji acetalizacji glicerolu z propanonem^a przeprowadzonych dla katalizatora 1 % Re/SiO₂ w większej skali.

Test	Skala [mL]	Katalizator [mg]	α [%]	Selektywność [%]			Wydajność [%]		
				DDM	DDL	OPE	DDM	DDL	OPE
I	4.10	20	100	97.3	1.8	0.9	97.3	1.8	0.9
II	4.10	20	100	98.0	1.3	0.7	98.0	1.3	0.7
III	4.10	20	100	97.8	1.5	0.8	97.8	1.5	0.8
I	410	200	100	96.5	2.3	1.3	96.5	2.3	1.3
II	410	200	100	97.0	2.1	0.8	97.0	2.1	0.8
III	410	200	100	96.9	2.0	1.0	96.9	2.0	1.0
I	4100	2000	100	98.3	0.2	1.4	98.3	0.2	1.4
II	4100	2000	100	97.2	1.1	1.7	97.2	1.1	1.7
III	4100	2000	87.3	98.1	0.6	0.6	85.7	0.5	1.2

a – warunki reakcji: stosunek molowy glicerol/aceton wynosił 1:10, atmosfera N₂, 30°C, 1 h; b – DDM- 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal), DDL- 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan, OPE- 3-(2-oksinylopropan-2-ol)propano-1,2-diol; α – stopień konwersji; 1 – $TON=n/\alpha$, $TOF=TON/t$ [h⁻¹]; 2 – $TOF=\alpha/n_{met}$ [h⁻¹].

3.5. Podsumowanie

Otrzymano i zbadano szereg mono –, bi – i trój-metalicznych nanokatalitycznych układów metali przejściowych (Re, Ru, Rh, Ir, Pd), osadzonych na krzemionce (SiO₂) oraz na nośniku metalicznym (Ni lub Mo). Są to nowe, nie opisane wcześniej nanomateriały o działaniu katalitycznym. Układy bimetaliczne (na nośniku Ni) okazały się najbardziej wydajne w obydwu reakcjach w fazie gazowej. Te same układy nanometali, ale na krzemionce dawały znacznie gorsze rezultaty. Analiza potencjalnych aplikacji metali jako nośników nanokatalitycznych prowadzi do następujących wniosków:

W reakcji heterogenicznego rozkładu amoniaku w fazie gazowej najwyższą wydajność uzyskano dla nano–Pd naniesionego na Ni. Układ charakteryzuje się trwałością, elastycznością i możliwością samoczynnej aktywacji pod wpływem wodoru. Ponadto zaobserwowano dodatni efekt synergistyczny zanieczyszczenia Ca (promotor), który występuje w t-Ni. Porównanie wartości TOF badanego katalizatora (2615 mmola_{H2}/g_{Pd}min w 600 °C, w przepływie 12 dm³), z opisanymi w literaturze, wyraźnie wskazuje na znacznie wyższą wydajność otrzymywania wodoru przy zastosowaniu nowego układu.

W reakcji katalitycznej metanizacji dwutlenku węgla najwyższą wydajność w niskiej temperaturze uzyskano dla nano–Ru osadzonego na Ni (ok. 100% konwersji w ok. 200 °C przy wartości TOF 940 h⁻¹). Katalizator ten zawiera na swojej powierzchni tlenkową warstwę pasywacyjną oraz metaliczny Ru i Ni. Katalizatory wykonane z trzech różnych próbek nośnika Ni, pochodzącego z różnych źródeł, wykazały w pełni porównywalne właściwości (podobną strukturę i aktywność), co świadczy o powtarzalności procedury. Obserwowano występowanie zjawiska dezaktywacji katalizatora w wyniku osadzania się warstwy węgla na jego powierzchni. Aktywność katalizatora można w pełni przywrócić poprzez obróbkę wodorem. W wyższych temperaturach (460 °C) najwyższą wydajność otrzymywania metanu spośród badanych układów (nano-Re, Rh, Ir lub Pd/Ni), uzyskano dla nano-Re/Ni (wartość TOF ok. 13855 h⁻¹).

W reakcji acetalizacji glicerolu z acetonem lub butanonem, spośród wszystkich badanych kombinacji Re, Ru, Ir, Rh, osadzonych na nano – krzemionce lub molibdenie, najwyższą aktywność uzyskano dla układu nano–Re/nano–SiO₂ (100% wydajności). Układ ten

wykazuje również wysoką selektywność dla tworzenia pięcioczłonowych cyklicznych acetalu, ok 94%. Aktywność katalizatorów znacząco zmienia się przy wymianie nośnika na Mo. Wysoka wydajności układów na krzemionce wyraźnie maleje (np. dla Re/Mo wynosi ok. 20%). Układy o niskiej aktywności zyskują wysoką wydajność (np. Ru/SiO₂ ok. 16 %, a Ru/Mo 100%), natomiast selektywność maleje na korzyść pierścieni sześcioczłonowych. Ponadto przeniesienie eksperymentu do większej skali (reakcja z nano-Re/nano-SiO₂) nie powoduje obniżenia wysokiej wydajności ani selektywności.

WNIOSKI

1. Badane układy nanokatalityczne mogą być w sposób powtarzalny otrzymywane opisanymi przeze mnie metodami syntetycznymi.
2. Uzyskane przeze mnie katalizatory: nano-Pd/Ni oraz nano-Ru/Ni wykazują wysoką aktywność w reakcjach redukcji w fazie gazowej.
3. Katalizator nano-Pd/Ni wykazuje wysoką aktywność w reakcji rozkładu amoniaku i może być wykorzystany do generowania wodoru w obszarze odnawialnych źródeł energii.
4. Katalizator nano-Ru/Ni wykazuje wysoką aktywność w reakcji niskotemperaturowej metanizacji tlenków węgla i może być wykorzystany do redukcji emisji CO₂ oraz w obszarze odnawialnych źródeł energii.
5. Uzyskane przeze mnie nanokatalizatory: Re/SiO₂, ReRu/SiO₂, ReIr/SiO₂, ReRuIr/SiO₂, ReRhIr//SiO₂, ReRhIr/SiO₂, RuRhIr/SiO₂, Ru/Mo, RuRh/Mo, RuRhIr/Mo, ReRhIr/Mo wykazują wysoką aktywność w reakcjach acetalizacji.
6. Nano-Re na nano-SiO₂ jest wysoce aktywnym i selektywnym katalizatorem acetalizacji glicerolu do pięcioczłonowych cyklicznych acetalu i może być wykorzystany do przetwarzania odpadów glicerolu.
7. We wszystkich badanych układach katalitycznych obserwowano efekty synergistyczne między poszczególnymi składnikami katalizatorów.
8. Badane układy stanowią nowe, praktyczne oraz ekonomiczne rozwiązanie opisanych procesów chemicznych.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Odczynniki stosowane do syntezy.

- Ortokrzemian tetraetylu (TEOS) 99% (Sigma-Aldrich)
- Amoniak 25% r-r wodny CZDA (CHEMPUR)
- Metanol 99,8 % (Acros Organic/ Sigma-Aldrich)
- Chlorek palladu(II) bezwodny PdCl₂ (POCH)
- Kwas nadrenowy HReO₄ 76,5 % (Acros Organic)
- Chlorek rutenu(III) RuCl₃, hydrat 35-40% Ru (Acros Organic)
- Chlorek irydu(III) IrCl₃, hydrat 53-56 % Ir (Acros Organic)
- Chlorek rodu(III) RhCl₃, hydrat 38 % Rh (Acros Organic)
- Nikiel – proszek Cz.d.a. (B&K Bytom, Poland)
- Nikiel – proszek <150 μm 99.99% pure p.a (Sigma-Aldrich)
- Molibden – proszek <150 μm; 99,99% (Sigma-Aldrich)
- Kwas solny 35-38% (Acros Organic)
- Wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu (Chempur)
- Gliceryna (do biologii molekularnej), ≥99.5% (Fisher BioReagents)
- Aceton 99.0% (Sigma-Aldrich)
- Woda ciężka 99.8% Atom %D (Sigma Aldrich)

4.2. Sprzęt i aparatura

Zarówno w preparatyce nanokatalizatorów jak również w prowadzonych badaniach stosowano następujący sprzęt:

- Wirówka MPW-352/R/RH
- Miniwirówka typ MW-F

- Myjka ultradźwiękowa Bandelin Electronics typ RK–52H, 35 kHz
- Mieszadło mechaniczne BOS
- Mieszadła magnetyczne z kontrolą temperatury Heidolph Hei-Standard
- Standardowe szkło laboratoryjne, wagi (techniczna i analityczna) oraz pipety szklane i automatyczne

4.2.1. Zastosowane techniki analityczne

W badaniach zastosowano szereg technik użytecznych w analizie gazów wylotowych, mieszanin poreakcyjnych, struktury katalizatora, charakterystyki jego powierzchni oraz morfologii. Obejmują one techniki mikroskopowe, dyfrakcyjne, spektroskopowe i adsorpcyjne.

- Otrzymane nanokatalizatory metali przejściowych na nośnikach krzemionkowych oraz na molibdenie badano techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) spektrometrem fotoelektronowym Prevac/VGScienta z monochromatyzatorem promieniowania $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486,7$ eV) i analizowano z wykorzystaniem programu Multipak. Badania wykonano we współpracy z Zakładem Fizyki Ciała Stałego, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.
- Analizę ilościową nanokatalizatorów przeprowadzono techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) na spektrometrze Epsilon 3 (Panalytical, Almelo, Holandia) z lampą Rh wzbudzającą promieniowanie rentgenowskie przy maksymalnym napięciu 30 keV i maksymalną mocą 9W. Spektrometr jest wyposażony w chłodzony krzemowy detektor dryfu termoelektrycznego (SDD) z 8 μ m okienkiem Be i rozdzielczością 135 - 5,9 keV. W pomiarach korzystano z oprogramowania Omnian w oparciu o metodę podstawowych parametrów i linii Pd $L\alpha$ (2.84 keV). Badania wykonano we współpracy z Zakładem Chemii Analitycznej, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.
- Analizę ilościową nanokatalizatorów przeprowadzono wykorzystując również spektrometr EDXRF skonstruowany w laboratorium, zaopatrzony w lampę Rh wzbudzającą promieniowanie rentgenowskie, pracujący przy maksymalnym napięciu 50 keV i maksymalnej mocy 75 W (XTF 5011/75, Oxford Instruments, USA). Spektrometr jest wyposażony w chłodzony detektor termoelektryczny Si-PIN z 12.5 μ m okienkiem Be i rozdzielczością 145 - 5,9 keV (XR-100CR Amptek, Bedford, MA,

USA). W pomiarach korzystano z oprogramowania XRF-FP Amptek i linii Pd K α (21.18 keV). Badania wykonano we współpracy z Zakładem Chemii Analitycznej, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.

- Próbkę nanokatalizatorów poddano również analizie transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM) na mikroskopie JEOL 2000 FX pracującym przy 200 kV lub na transmisyjnym mikroskopie elektronowym wysokiej rozdzielczości (HRTEM) JEM 3010. Obydwa urządzenia posiadały wbudowane mikroanalizatory składu chemicznego (EDS). Badania wykonano we współpracy z Zakładem Badań Strukturalnych w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych.
- Do badania morfologii nanokatalizatorów posłużono się również skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) JSM6480 lub PHILIPS XL 30. Badania wykonano we współpracy z Zakładem Badań Strukturalnych w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych.
- Pomiary powierzchni właściwej wybranych nanokatalizatorów (Pd/SiO₂, Ru/SiO₂, Pd/Ni, Ru/Ni) przeprowadzono metodą analizy izoterm adsorpcji par azotu z wykorzystaniem aparatu 3Flex (Micromeritics, USA). Badanie prowadzono w temperaturze 77 K, w zakresie względnego ciśnienia 0.05 – 0.3, z pomocą liniowej formy równania izoterm BET. Badania wykonano we współpracy z.
- Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla próbek proszkowych zostały przeprowadzone w zakresie kątowym 10–150° 2 θ z wykorzystaniem dyfraktometru Empyrean firmy PANalytical (CuK α - λ = 1.78901 Å, przy napięciu przyspieszającym 40 kV / 30 mA). Dyfraktometr był wyposażony w detektor pozycyjnie czuły PIX cell^{3D} firmy PANalytical. Badania wykonano we współpracy z Zakładem Fizyki Ciała Stałego, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.
- Widma NMR produktów reakcji acetalizacji rejestrowano spektrometrem Bruker Avance III HD 400 lub 500 MHz (400 MHz, ¹H, 101 MHz ¹³C lub 500 MHz, ¹H, 126 MHz ¹³C).
- Rozkład amoniaku prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w kwarcowym mikroreaktorze przepływowym zaopatrzonym w nieruchome złożę katalizatora, o średnicy 7,5 mm, objętości 0,097 cm³ i wysokości 2,2 mm. Amoniak był wtryskiwany w sposób ciągły z szybkością przepływu 2 dm³ / h (350 kg / h kg spełnione w odniesieniu do Pd NPS). Alternatywnie, przepływ wynosił od 2 – 12 dm³ / h. Badania

wykonano we współpracy z dr Tomaszem Siudyga, Wydział Chemii, Politechnika Śląska w Gliwicach.

- Skład produktów acetalizacji dodatkowo analizowano techniką chromatografii gazowej (GC-FID) z wykorzystaniem chromatografu gazowego firmy HP z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Badania wykonano we współpracy z dr Tomaszem Siudyga, Wydział Chemii, Politechnika Śląska w Gliwicach.
- Konwersje amoniaku badano poprzez analizę składu gazów wylotowych emitowanych przez mikroreaktor. W tym celu wykorzystano chromatograf gazowy firmy SRI (USA) zaopatrzony w detektor termokonduktometryczny oraz kolumnie o średnicy 1/8 cala i długości 3 m, upakowaną siatką 80 – 100 z węgla aktywnego. Pomiary prowadzono w temperaturze 80 °C z zastosowaniem Ar jako gazu nośnego ($10 \text{ dm}^3\text{h}^{-1}$). Badania wykonano we współpracy z dr Tomaszem Siudyga, Wydział Chemii, Politechnika Śląska w Gliwicach.

4.3. Preparatyka nanokatalizatorów

4.3.1. Preparatyka nanometali na krzemionce

Nośnik SiO_2 otrzymano metodą Stöber'a wykorzystując ortokrzemian tetraetylu (TEOS), 25 % roztwór wodny amoniaku i bezwodny metanol w następujących proporcjach molowych 1: 16 : 46 : 84 (TEOS : NH_3 : H_2O : MeOH). Procedurę rozpoczęto od mieszania 25 % wodnego roztworu amoniaku i metanolu przez 10 minut. Następnie dodano ortokrzemian tetraetylu i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę krzemionki odwirowano i przemyto wodą demineralizowaną w kąpieli ultradźwiękowej, zaś czynności te powtarzano do uzyskania neutralnego pH supernatantu. Na krzemionkę zawieszoną w minimalnej ilości wody naniesiono kroplami wodny roztwór adekwatnego prekursora metalu (Tabela 10.). Całość mieszano w łaźni ultradźwiękowej i suszono w temperaturze 110 °C. Otrzymany proszek roztarto w moździerzu, przesiano i wykonano redukcję termiczną w atmosferze wodoru.

Tabela 10. Ilość prekursora, którą należy odmierzyć na 100 g 1% katalizatora Me/SiO₂.

Katalizator	Ilość prekursora na 100 g katalizatora									
	Pd [mol]	PdCl ₂ [g]	Ru [mol]	RuCl ₃ [g]	Re [mol]	HReO ₄ [ml]	Rh [mol]	RhCl ₃ [g]	Ir [mol]	IrCl ₃ [g]
1,0% Pd/SiO ₂	0,00940	1,666	-	-	-	-	-	-	-	-
1,0% Ru/SiO ₂	-	-	0,00989	2,667	-	-	-	-	-	-
1,0% Re/SiO ₂	-	-	-	-	0,00537	1,307	-	-	-	-
1,0% Rh/SiO ₂	-	-	-	-	-	-	0,00972	2,632	-	-
1,0% Ir/SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00520	1,835
1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	-	-	0,00495	1,333	0,00269	0,654	-	-	-	-
1,0% RhRe(1:1)/SiO ₂	-	-	-	-	0,00269	0,654	0,00486	1,316	-	-
1,0% IrRh(1:1)/SiO ₂	-	-	-	-	-	-	0,00486	1,316	0,00260	0,917
1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	-	-	-	-	0,00269	0,654	-	-	0,00260	0,917
1,0% RhRu(1:1)/SiO ₂	-	-	0,00495	1,333	-	-	0,00486	1,316	-	-
1,0% RuIr(1:1)/SiO ₂	-	-	0,00495	1,333	-	-	-	-	0,00260	0,917
1,0% RuRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	-	0,00330	0,889	-	-	0,00324	0,877	0,00173	0,612
1,0% ReRuIr(1:1:1)/SiO ₂	-	-	0,00330	0,889	0,00179	0,436	-	-	0,00173	0,612
1,0% ReRhIr(1:1:1)/SiO ₂	-	-	-	-	0,00179	0,436	0,00324	0,877	0,00173	0,612
1,0% ReRhRu(1:1:1)/SiO ₂	-	-	0,00330	0,889	0,00179	0,436	0,00324	0,877	-	-

4.3.1.1. Otrzymywanie 1 % Pd_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlan z nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH supernatantu. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlan ciec pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,425 g PdCl₂ z dodatkiem HCl. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.2. Otrzymywanie 1 % $\text{Re}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$

Do kolby o pojemności 3 dm^3 wprowadzono $1,53 \text{ dm}^3$ metanolu oraz $0,54 \text{ dm}^3$ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano $0,1 \text{ dm}^3$ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami $0,4498 \text{ cm}^3$ 76,5 % roztworu wodnego HReO_4 . Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110°C , mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500°C w atmosferze wodoru.

4.3.1.3. Otrzymywanie 1 % $\text{Ru}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$

Do kolby o pojemności 3 dm^3 wprowadzono $1,53 \text{ dm}^3$ metanolu oraz $0,54 \text{ dm}^3$ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano $0,1 \text{ dm}^3$ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny $0,680 \text{ g}$ hydratu RuCl_3 . Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110°C , mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500°C w atmosferze wodoru.

4.3.1.4. Otrzymywanie 1 % Rh_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,671 g hydratu RhCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.5. Otrzymywanie 1 % Ir_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,477 g hydratu IrCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.6. Otrzymywanie 1 % (ReRu)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,340 g hydratu RuCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.7. Otrzymywanie 1 % (ReRh)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,336 g hydratu RhCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do

uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.8. Otrzymywanie 1 % (ReIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami 0,2249 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,238 g hydratu IrCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.9. Otrzymywanie 1 % (RuRh)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,340 g hydratu RuCl₃ oraz nasycony roztwór wodny 0,336 g hydratu RhCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora

i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.10. Otrzymywanie 1 % (RuIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,340 g hydratu RuCl₃ oraz nasycony roztwór wodny 0,238 g hydratu IrCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.11. Otrzymywanie 1 % (RhIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,336 g hydratu RhCl₃ oraz

nasycony roztwór wodny 0,238 g hydratu IrCl_3 . Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.12. Otrzymywanie 1 % (ReRuRh)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlane z krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlane ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami 0,1500 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO_4 oraz nasycony roztwór wodny 0,227 g hydratu RuCl_3 i nasycony roztwór wodny 0,224 g hydratu RhCl_3 . Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.13. Otrzymywanie 1 % (ReRuIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlane z krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlane ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni

ultradźwiękowej, dodano kroplami 0,1500 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,227 g hydratu RuCl₃ i nasycony roztwór wodny 0,159 g hydratu IrCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.14. Otrzymywanie 1 % (ReRhIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami 0,1500 cm³ 76,5 % roztworu wodnego HReO₄ oraz nasycony roztwór wodny 0,224 g hydratu RhCl₃ i nasycony roztwór wodny 0,159 g hydratu IrCl₃. Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i redukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.1.15. Otrzymywanie 1 % (RuRhIr)_{NPs}/SiO₂

Do kolby o pojemności 3 dm³ wprowadzono 1,53 dm³ metanolu oraz 0,54 dm³ 25% amoniaku i intensywnie mieszano przez 10 minut za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,1 dm³ ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny. Otrzymaną zawiesinę koloidalną krzemionki barwy białej odwirowano, zaś oddzielony roztwór zlano nad krzemionki i zastąpiono odpowiednią ilością wody demineralizowanej. Całość poddano sonikacji w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania jednolitej zawiesiny. Cykl wirowania, dekantacji i zawieszania powtarzano do uzyskania neutralnego pH. Następnie z nad odwirowanej krzemionki zlano ciecz pozostawiając kilka milimetrów słupa cieczy nad powierzchnią krzemionki. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i poddano

sonikacji z mieszaniem przez 20 minut. Po tym czasie, nie przerywając mieszania w łaźni ultradźwiękowej, dodano kroplami nasycony roztwór wodny 0,227 g hydratu RuCl_3 oraz nasycony roztwór wodny 0,224 g hydratu RhCl_3 i nasycony roztwór wodny 0,159 g hydratu IrCl_3 . Mieszaninę przeniesiono do krystalizatora i suszono w temperaturze 110 °C, mieszając co 10 minut do uzyskania stałej masy. Następnie roztarto, przesiano i zredukowano termicznie w reaktorze przepływowym przez 4 godziny w 500 °C w atmosferze wodoru.

4.3.2. Preparatyka katalizatorów metodą transferową (1 % Me_{NPs} /nośnik)

Materiał wyjściowy w niniejszej procedurze stanowiły nanometale osadzone na nośniku pośrednim, w tym wypadku na krzemionce. Układy te otrzymano według procedury opisanej w rozdziale 4.3.1. Nośnikiem końcowym był proszek niklu o rozmiarach ziaren $<50\ \mu\text{m}/<150\ \mu\text{m}$ lub proszek molibdenu o rozmiarach ziaren $<50\ \mu\text{m}$. Metale na nośniku pośrednim ($\text{Me}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$) oraz nośnik docelowy w proporcjach 100 : 99 części wagowych umieszczono w zlewce. Następnie dodano wodę demineralizowaną i zawieszano w myjce ultradźwiękowej przez 20 minut. Po tym czasie dodano czynnik trawiący – świeżo przygotowany 40 % roztwór wodny NaOH w proporcji molowej 6 : 1 dla trawionej krzemionki. Całość mieszano przez 2 godziny przy użyciu mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, zdekantowano supernatant i zastąpiono wodą demineralizowaną, po czym ponownie zawieszono. Cykl odwirowania i przemywania powtarzano do uzyskania neutralnego pH supernatantu. Odwirowany i oddzielony od płynu katalizator suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

Tabela. 11. Ilość metalu na 2 g katalizatora MeNPs/Ni lub MeNPs/Mo

Katalizator	Ilość metalu								
	Pd [μmol]	Ru [μmol]	Re [μmol]	Rh [μmol]	Ir [μmol]	Ni [g]	Ni [mol]	Mo [g]	Mo [mol]
1,0% Pd/Ni	0,188	-	-	-	-	1,98	0,034	-	-
1,0% Ru/Ni	-	0,198	-	-	-	1,98	0,034	-	-
1,0% Ru/Mo	-	0,198	-	-	-	-	-	1,98	0,021
1,0% Re/Mo	-	-	0,107	-	-	-	-	1,98	0,021
1,0% Rh/Mo	-	-	-	0,194	-	-	-	1,98	0,021
1,0% Ir/Mo	-	-	-	-	0,104	-	-	1,98	0,021
1,0% ReRu(1:1)/Mo	-	0,099	0,054	-	-	-	-	1,98	0,021
1,0% RhRe(1:1)/Mo	-	-	0,054	0,097	-	-	-	1,98	0,021
1,0% IrRh(1:1)/Mo	-	-	-	0,097	0,052	-	-	1,98	0,021
1,0% ReIr(1:1)/Mo	-	-	0,054	-	0,052	-	-	1,98	0,021
1,0% RhRu(1:1)/Mo	-	0,099	-	0,097	-	-	-	1,98	0,021
1,0% RuIr(1:1)/Mo	-	0,099	-	-	0,052	-	-	1,98	0,021
1,0% RuRhIr(1:1:1)/Mo	-	0,066	-	0,065	0,035	-	-	1,98	0,021
1,0% ReRuIr(1:1:1)/Mo	-	0,066	0,036	-	0,035	-	-	1,98	0,021
1,0% ReRhIr(1:1:1)/Mo	-	-	0,036	0,065	0,035	-	-	1,98	0,021
1,0%ReRhRu(1:1:1)/Mo	-	0,066	0,036	0,065	0,035	-	-	1,98	0,021

4.3.2.1. Otrzymywanie 1 % Pd_{NPs}/Ni

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Pd_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisaną w rozdziale 4.3.1.1) oraz 1,98 g proszku Ni o rozmiarze ziaren < 50 μm (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór znad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.2. Otrzymywanie 1 % Ru_{NPs}/Ni

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Ru_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisaną w rozdziale 4.3.1.3) oraz 1,98 g proszku Ni (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę

odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór znad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.3. Otrzymywanie 1,5 % Ru_{NPs}/Ni lub innych stężeń

Aby metodą transferową otrzymać 2 g katalizatora o stężeniu x % należy przygotować 2*x g katalizatora krzemionkowego o stężeniu 1 %. Do wysokiej zlewki przeniesiono 3 g 1 % Ru_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.3) oraz 1,97 g proszku Ni (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór znad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.4. Otrzymywanie 1 % Re_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Re_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.2) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór znad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.5. Otrzymywanie 1 % Ru_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Ru_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.3) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego

wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.6. Otrzymywanie 1 % Rh_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Rh_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.4) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.7. Otrzymywanie 1 % Ir_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % Ir_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.5) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.8. Otrzymywanie 1 % (ReRu)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReRu)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.6) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego

wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.9. Otrzymywanie 1 % (ReRh)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReRh)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.7) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.10. Otrzymywanie 1 % (ReIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.8) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.11. Otrzymywanie 1 % (RuRh)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (RuRh)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.9) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego

wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.12. Otrzymywanie 1 % (RuIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (RuIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.10) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.13. Otrzymywanie 1 % (RhIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (RhIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.11) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.14. Otrzymywanie 1 % (ReRuRh)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReRuRh)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.12) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego

wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.15. Otrzymywanie 1 % (ReRuIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReRuIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.13) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.16. Otrzymywanie 1 % (ReRhIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (ReRhIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.14) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór z nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.3.2.17. Otrzymywanie 1 % (RuRhIr)_{NPs}/Mo

Do wysokiej zlewki przeniesiono 2 g 1 % (RuRhIr)_{NPs}/SiO₂ (otrzymanego według metody opisanej w rozdziale 4.3.1.15) oraz 1,98 g proszku Mo (co stanowi 99 części wagowych) i dodano 50 cm³ wody dejonizowanej. Całość umieszczono w myjce ultradźwiękowej i zawieszano przez 20 minut. Następnie dodano 20 cm³ 40 % wag. roztworu wodnego

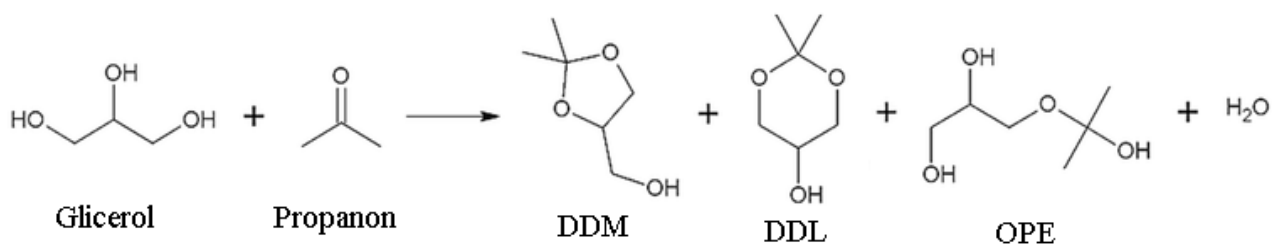
wodorotlenku sodu i intensywnie mieszano przez 2 godziny za pomocą mieszadła mechanicznego. Mieszaninę odwirowano, a następnie zlano oddzielony roztwór nad osadu. Do otrzymanego układu dodano 50 cm³ wody demineralizowanej i zawieszono. Cykl odwirowywania, dekantacji i zawieszania kontynuowano do uzyskania neutralnego pH. Odwirowany oraz oddzielony od wody katalizator przeniesiono na szalkę Petriego i suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny.

4.4. Otrzymywanie cyklicznych acetalu

Do probówki o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 50 mg katalizatora lub nośnika (Tabela. 12) oraz 3,86 cm³ (0,05 mol) acetonu 99,0 % i 0,37 cm³ (0,005 mol) glicerolu 99,5 %. Alternatywnie zamiast 0,37 cm³ glicerolu 99,5 % zastosowano 1,75 cm³ 25 % roztworu wodnego glicerolu (stosunek molowy gliceryna/aceton/H₂O 1 : 10 : 15,5). Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut, do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 0,5 – 20 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika 55 °C, z szybkością mieszania 200-300 obrotów/minutę. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ¹H NMR i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O, pomocniczo w celu potwierdzenia struktury stosowano techniki 2D COSY i HMQC.

Tabela. 12. Skład i zawartość metalu w 50 mg katalizatora.

		Ilość metalu w 50 [mg] katalizatora								
nr		Me	Re	Ru	Rh	Ir	SiO ₂	SiO ₂	Mo	Mo
kat.	Katalizator	[mg]	[μmol]	[μmol]	[μmol]	[μmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]
a1	1,0% Re/SiO ₂	0,5	2,685	-	-	-	49,5	0,825	-	-
a2	1,0% Ru/SiO ₂	0,5	-	4,947	-	-	49,5	0,825	-	-
a3	1,0% Rh/SiO ₂	0,5	-	-	4,859	-	49,5	0,825	-	-
a4	1,0% Ir/SiO ₂	0,5	-	-	-	2,601	49,5	0,825	-	-
a5	1,0% ReRu(1:1)/SiO ₂	0,5	1,343	2,473	-	-	49,5	0,825	-	-
a6	1,0% ReRh(1:1)/SiO ₂	0,5	1,343	-	2,429	-	49,5	0,825	-	-
a7	1,0% ReIr(1:1)/SiO ₂	0,5	1,343	-	-	1,301	49,5	0,825	-	-
a8	1,0% RhRu(1:1)/SiO ₂	0,5	-	2,473	2,429	-	49,5	0,825	-	-
a9	1,0% RuIr(1:1)/SiO ₂	0,5	-	2,473	2,429	1,301	49,5	0,825	-	-
a10	1,0% IrRh(1:1)/SiO ₂	0,5	-	-	2,429	1,301	49,5	0,825	-	-
a11	1,0% ReRuRh(1:1:1)/SiO ₂	0,5	0,895	1,649	1,62	-	49,5	0,825	-	-
a12	1,0% ReRuIr(1:1:1)/SiO ₂	0,5	0,895	1,649	-	0,867	49,5	0,825	-	-
a13	1,0% ReRhIr(1:1:1)/SiO ₂	0,5	0,895	-	1,62	0,867	49,5	0,825	-	-
a14	1,0% RuRhIr(1:1:1)/SiO ₂	0,5	-	1,649	1,62	0,867	49,5	0,825	-	-
b1	1,0% Re/Mo	0,5	2,685	-	-	-	-	-	49,5	0,516
b2	1,0% Ru/Mo	0,5	-	4,947	-	-	-	-	49,5	0,516
b3	1,0% Rh/Mo	0,5	-	-	4,859	-	-	-	49,5	0,516
b4	1,0% Ir/Mo	0,5	-	-	-	2,601	-	-	49,5	0,516
b5	1,0% ReRu(1:1)/Mo	0,5	1,343	2,473	-	-	-	-	49,5	0,516
b6	1,0% ReRh(1:1)/Mo	0,5	1,343	2,473	2,429	-	-	-	49,5	0,516
b7	1,0% ReIr(1:1)/Mo	0,5	1,343	-	-	1,301	-	-	49,5	0,516
b8	1,0% RhRu(1:1)/Mo	0,5	-	2,473	2,429	-	-	-	49,5	0,516
b9	1,0% RuIr(1:1)/Mo	0,5	-	-	2,429	1,301	-	-	49,5	0,516
b10	1,0% IrRh(1:1)/Mo	0,5	-	-	2,429	1,301	-	-	49,5	0,516
b11	1,0% ReRhRu(1:1:1)/Mo	0,5	0,895	-	1,62	-	-	-	49,5	0,516
b12	1,0% ReRuIr(1:1:1)/Mo	0,5	0,895	1,649	-	0,867	-	-	49,5	0,516
b13	1,0% ReRhIr(1:1:1)/Mo	0,5	0,895	1,649	1,62	0,867	-	-	49,5	0,516
b14	1,0% RuRhIr(1:1:1)/Mo	0,5	-	1,649	1,62	0,867	-	-	49,5	0,516

4.4.1. Otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) - DDM

DDM- 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-metanol (Solketal)

DDL- 2,2-dimetylo-5-hydroksy-1,3-dioksan

OPE- 3-(2-oksynylopropan-2-ol)propano-1,2-diol

Reakcję prowadzono według ogólnej procedury opisanej w rozdziale 4.4. Do probówki o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 50 mg katalizatora 1 – 28 (Tabela. 12) lub nośnika oraz 3,86 cm³ (0,05 mol) acetonu 99,0 % i 0,37 cm³ (0,005 mol) glicerolu 99,5 %. Alternatywnie zamiast 0,37 cm³ glicerolu 99,5 % zastosowano 1,75 cm³ 25 % roztworu wodnego glicerolu (stosunek molowy gliceryna/aceton/H₂O 1 : 10 : 15,5). Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut, do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 0,5 – 20 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika 55 °C, z szybkością mieszania 200-300 obrotów/minutę. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ¹H NMR i ¹³C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O, pomocniczo w celu potwierdzenia struktury stosowano techniki 2D COSY i HMQC.

DDM – 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolano (solketal):

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 4.30 – 4.20 m (1 H, CH), 4.07 dd (1 H, CH₂, *J* 8.6, 6.7 Hz), 3.73 dd (1 H, CH₂, *J* 8.6, 6.3 Hz), 3.63 dd (1 H, CH₂OH, *J* 12.1, 4.0 Hz), 3.53 dd (1 H, CH₂OH, *J* 12.0, 5.7 Hz), 1.38 s (3 H, CH₃), 1.32 s (3 H, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, Deuterium Oxide): δ 109.86, 76.06, 65.42, 61.94, 25.69, 24.31.

Propanon (aceton):

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 2.15 s (6 H, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, D₂O): δ 215.04, 30.30.

1,2,3-propanetriol (Glycerol):

¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ 3.71 – 3.65 (m, 1H), 3.55 (dd, *J* = 11.7, 4.4 Hz, 2H), 3.46 (dd, *J* = 11.8, 6.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, D₂O): δ 72.03, 62.46

4.4.2. Badanie zależności wydajności reakcji otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) - DDM od temperatury.

Reakcję prowadzono według ogólnej procedury opisanej w rozdziale 4.4 Do probówki o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 20 mg katalizatora 1 % Re_{NPs}/SiO₂ (nr. 1 w Tabeli. 12) oraz 3,86 cm³ (0,05 mol) acetonu 99,0 % i 0,37 cm³ (0,005 mol) glicerolu 99,5 %. Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę

i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut, do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 1,5 godziny w temperaturze 25/30/35/40/45/50/55 °C, z szybkością mieszania 200 obrotów/minutę. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ^1H NMR i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O.

4.4.3. Badanie zależności wydajności reakcji otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) – DDM od czasu.

Reakcję prowadzono według ogólnej procedury opisanej w rozdziale 4.4 Do próbówki o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 50 mg katalizatora 1 % Re_{NPs}/SiO₂ (nr. a1 w Tabeli. 12) oraz 3,86 cm³ (0,05 mol) acetonu 99,0 % i 0,37 cm³ (0,005 mol) glicerolu 99,5 %. Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut, do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 3 godziny w temperaturze 55 °C, z szybkością mieszania 200 obrotów/minutę i za pomocą strzykawki pobierano 0,02 cm³ próbki co 20 minut. Każdą próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ^1H NMR i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm³ mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm³ D₂O.

4.4.4. Badanie ilości cykli katalitycznych w reakcji otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) - DDM.

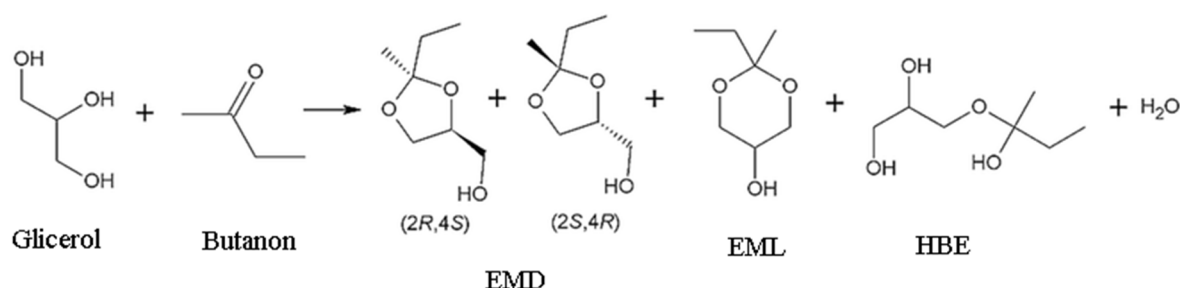
Do próbówki o pojemności 50 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 50 mg katalizatora 1 % Re_{NPs}/SiO₂ (nr. 1 w Tabeli. 12) oraz 3,86 cm³ (0,05 mol) acetonu 99,0 % i 0,37 cm³ (0,005 mol) glicerolu 99,5 %. Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut, do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 1 godzinę w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika 55 °C, z szybkością mieszania 200 obrotów/minutę. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. Oddzielony supernatant posłużył do analizy składu. Katalizator suszono w 200 °C przez 30 minut i zwarzono w celu zbadania ubytku masy. Następnie tę samą próbkę katalizatora wykorzystano do dalszych powtórzeń stosując tą samą procedurę i taką

samą ilość nowej partii pozostałych reagentów. Wykonano 5 cykli reakcji na jednej próbce katalizatora po każdym cyklu wykonując analizę składu mieszaniny poreakcyjnej. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ^1H NMR i ^{13}C NMR rozpuszczając $0,02\text{ cm}^3$ mieszaniny poreakcyjnej w $0,06\text{ cm}^3$ D_2O .

4.4.5. Otrzymywanie 2,2-dimetylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu (solketal) - DDM w powiększonej skali.

Do kolby, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono osuszone sita molekularne A4, $0,02/0,2/2\text{ g}$ katalizatora 1% $\text{Re}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$ (nr. a1 w Tabeli. 12) oraz $3,86/386/3860\text{ cm}^3$ ($0,05/5/50\text{ mol}$) acetonu $99,0\%$ i $0,37/37/370\text{ cm}^3$ ($0,005/0,5/5\text{ mol}$) glicerolu $99,5\%$. Kolbę płukano azotem w trakcie reakcji. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na 1 godzinę, w temperaturze od $30\text{ }^\circ\text{C}$, przy szybkości mieszania $200\text{ obrotów/minutę}$. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ^1H NMR i ^{13}C NMR rozpuszczając $0,02\text{ cm}^3$ mieszaniny poreakcyjnej w $0,06\text{ cm}^3$ D_2O .

4.4.6. Otrzymywanie 2-etylo-2-metylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanu - EMD



EMD- 1,3-dioxolano-2-etylo-2-metylo-4-metanol

EML- 2-etylo-2-metylo-5-hydroksy-1,3-dioksan

HBE- 3-(2-oksynylobutan-2-ol)propano-1,2-diol

Reakcję prowadzono według ogólnej procedury opisanej w rozdziale 4.4. Do próbowki o pojemności 50 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wprowadzono 50 mg katalizatora 1% $\text{Re}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$ lub 1% $\text{Ru}_{\text{NPs}}/\text{Mo}$ 1% $\text{Re}_{\text{NPs}}/\text{SiO}_2$ (nr. a1 lub b1 w Tabeli. 12), alternatywnie 50 mg nośnika SiO_2 lub Mo oraz $4,49\text{ cm}^3$ ($0,05\text{ mol}$) 2-butanonu $99,0\%$ i $0,37\text{ cm}^3$ ($0,005\text{ mol}$) glicerolu $99,5\%$. Probówkę zamknięto kapslem zaopatrzonym w septę i przepłukano azotem. Całość poddawano sonikacji w myjce ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej przez 10 minut , do uzyskania homogenicznej zawiesiny. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w łaźni olejowej na $1,5\text{ godziny}$ w temperaturze $55\text{ }^\circ\text{C}$, z szybkością mieszania

300 obrotów/minutę. Po zakończeniu reakcji próbkę odwirowano i zdekantowano mieszaninę poreakcyjną w celu oddzielenia jej od katalizatora. W celu analizy składu mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano metody spektroskopowe ^1H NMR i ^{13}C NMR rozpuszczając 0,02 cm^3 mieszaniny poreakcyjnej w 0,06 cm^3 D_2O , pomocniczo w celu potwierdzenia struktury stosowano techniki 2D COSY i HMQC.

2-etylo-2-metylo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolan – EMD:

^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 4.25 m (1 H, CH), 4.20 m (1 H, CH), 4.05 q (1 H, CH_2 , $J = 8.3$, 6.8 Hz), 3.71 dd (1H, CH_2 , $J = 8.4$, 6.6 Hz), 3.67 dd (1H, CH_2 , $J = 8.4$, 6.6 Hz), 3.61 m (2H, CH_2OH), 3.54 m (2H, CH_2OH), 1.64 q (2H, CH_2 , $J = 7.5$, 6.5 Hz), 1.60 q (2H, CH_2 , $J = 7.5$, 6.5 Hz), 1.31 s (3H, CH_3), 1.26 s (3H, CH_3), 0.84 t (3H, CH_3 , $J = 7.5$, 3.5 Hz), 0.81 t (3H, CH_3 , $J = 7.5$, 3.5 Hz).

^{13}C NMR (126 MHz, D_2O): δ 112.10, 111.89, 76.35, 75.73, 65.47, 65.41, 61.81, 61.77, 31.72, 30.70, 23.07, 22.03, 7.67, 7.41.

2-butanon (keton etylowo-metylowy):

^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 2.49 q (2H, CH_2 , $J = 7.3$ Hz), 2.11 s (3H, CH_3), 0.91 t (3H, CH_3 , $J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (126 MHz, D_2O): δ 217.80, 36.61, 28.81, 7.20.

Glicerol (1,2,3-propanotriol):

^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ 3.71 – 3.65 m (1H, CHOH), 3.55 dd (2H, CH_2OH $J = 11.7$, 4.4 Hz), 3.46 dd (2H, CH_2OH $J = 11.8$, 6.5 Hz).

^{13}C NMR (126 MHz, D_2O): δ 72.03, 62.46.

5. Literatura

- [I] M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polanski, „Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions”, *Appl. Catal., B* 202 (2017) 335-345.
- [II] J. Polanski, P. Bartczak, W. Ambrozkiewicz, R. Sitko, T. Siudyga, A. Mianowski, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko, “*Ni-supported Pd nanoparticles with Ca promoter: a new catalyst for low-temperature ammonia cracking*”. *PLoS One*, 10(8) (2015)
- [III] J. Polanski, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko, “*Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation*”, *Appl. Catal., B* 206 (2017) 16–23.
- [1] A. Polański, J., Bartczak, P., Siudyga, T., Mianowski, “Sposób otrzymywania skojarzonego nanomateriału metalicznego oraz jego zastosowanie,” P.408633, 2014.
- [2] J. P. P. Bartczak, M. Korzec, M. Kapkowski, “Nanokatalizator Pd/Cu, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie.,” Nr. P.405268, 2013.
- [3] “<http://www.unic.un.org.pl/strony-2011-2015/zrownowazony-rozwoj-i-cele-zrownowazonego-rozwoju/2860>.” data dostępu 10.01.2017..
- [4] R. Rosicki, “Międzynarodowe i europejskie koncepcje zrównoważonego rozwoju , Przegląd Naukowo –,” no. 4, pp. 1–18, 2010.
- [5] U. Nations, “N1529189,” *Gen. Assem. 70 Sess.*, vol. 16301, no. October, pp. 1–35, 2015.
- [6] “http://www.europarl.europa.eu/atyourservice/pl/displayFtu.html?ftuId=FTU_5.4.1.html.” data dostępu 10.01.2017..
- [7] “<https://www.epa.gov/international-cooperation/epa-efforts-asia-pacific-region>.” .
- [8] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, “Origins, current status, and future challenges of green chemistry,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 686–694, 2002.
- [9] P. T. Anastas and R. H. Crabtree, *Green Catalysis: Heterogeneous Catalysis*. 2013.
- [10] P. Anastas and N. Eghbali, “Green Chemistry: Principles and Practice,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, p. 301, 2009.
- [11] M. Poliakoff, M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, and P. T. Anastas, “Green Chemistry : Science and Politics of Change,” vol. 807, no. 2002, pp. 807–811, 2014.
- [12] I. T. Horváth and P. T. Anastas, “Innovations and green chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2169–2173, 2007.
- [13] J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, and C. H. Christensen, “Towards the computational design of solid catalysts,” *Nat Chem*, vol. 1, no. 1, pp. 37–46, 2009.
- [14] F. Zaera, “Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 2, pp. 2746–2762, 2013.
- [15] M. E. Davis and R. J. Davis, “Heterogeneous Catalysis,” in *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, vol. 4, 2012, pp. 133–183.

- [16] D. Astruc, *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art*. 2008.
- [17] F. Tao, W. F. Schneider, P. V. Kamat, "Heterogeneous Catalysis at Nanoscale for Energy Applications," Wiley, vol. 1, pp. 6–315.
- [18] T. Muroi, "Role of Precious Metal Catalysts," *Control*, 2006.
- [19] H. Knözinger and K. Kochloefl, "Heterogeneous catalysis and solid catalysts," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 1, pp. 2–110, 2009.
- [20] A. Corma, H. García, and F. X. Llabrés i Xamena, "Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4606–4655, 2010.
- [21] S. Chauhan, "Noble metal catalysts for monolithic converters," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 602–611, 2010.
- [22] Z. Le, P. Afanasiev, D. Li, X. Long, and M. Vrinat, "Solution synthesis of the unsupported Ni-W sulfide hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 24–31, 2008.
- [23] F. Besenbacher *et al.*, "Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects," *Catal. Today*, vol. 130, no. 1, pp. 86–96, 2008.
- [24] P. L. Gai and E. D. Boyes, "Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis," *Ser. Microsc. Mater. Sci. Inst. Phys. Publ. Bristol Philadelphia*, p. 200, 2002.
- [25] B. Mallesham, P. Sudarsanam, and B. M. Reddy, "Eco-friendly synthesis of bio-additive fuels from renewable glycerol using nanocrystalline SnO₂-based solid acids," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 803–813, 2014.
- [26] S. B. Umbarkar *et al.*, "Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 150–158, 2009.
- [27] P. Gupta and S. Paul, "Solid acids: Green alternatives for acid catalysis," *Catal. Today*, vol. 236, no. PART B, pp. 153–170, 2014.
- [28] Z. W. She, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design," *Science (80-.)*, vol. 355, no. 6321, 2017.
- [29] W. Chen *et al.*, "Mechanistic and kinetic insights into the Pt-Ru synergy during hydrogen generation from ammonia borane over PtRu/CNT nanocatalysts," *J. Catal.*, vol. 356, pp. 186–196, 2017.
- [30] A. J. Medford *et al.*, "From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis," *J. Catal.*, vol. 328, pp. 36–42, 2015.
- [31] L. Qi and J. Li, "Adsorbate interactions on surface lead to a flattened Sabatier volcano plot in reduction of oxygen," *J. Catal.*, vol. 295, pp. 59–69, 2012.
- [32] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, and C. M. Lok, "Brønsted-Evans-Polanyi relation of multistep reactions and volcano curve in heterogeneous catalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 5, pp. 1308–1311, 2008.
- [33] A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl, and C. J. H. Jacobsen,

- “The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano plot for ammonia synthesis over transition metal catalysts,” *J. Catal.*, vol. 197, no. 2, pp. 229–231, 2001.
- [34] C. A. Wolcott, A. J. Medford, F. Studt, and C. T. Campbell, “Degree of rate control approach to computational catalyst screening,” *J. Catal.*, vol. 330, pp. 197–207, 2015.
- [35] K. K. A. Świdarska-Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, *Świat nanocząstek*, 1st ed. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2016.
- [36] A. Alagarasi, *Chapter - Introduction to nanomaterials*, 2011.
- [37] M. Runowski, “Nanotechnology – nanomaterials , nanoparticles and multifunctional core / shell type nanostructures science • technique,” *Chemik*, vol. 68, no. 9, pp. 766–775, 2014.
- [38] G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3. 1997.
- [39] J. F. Chen, Z. G. Shen, F. T. Liu, X. L. Liu, and J. Yun, “Preparation and properties of barium titanate nanopowder by conventional and high-gravity reactive precipitation methods,” *Scr. Mater.*, vol. 49, no. 6, pp. 509–514, 2003.
- [40] F. Tao, W. F. Schneider, and P. V. Kamat, *Heterogeneous catalysis at nanoscale for energy applications*. 2015.
- [41] M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. Springer London, 2009.
- [42] A. Buckley and M. Greenblatt, *The sol-gel preparation of silica gels*, vol. 71, no. 7. 1994.
- [43] B. Sun, G. Zhou, and H. Zhang, “Synthesis, functionalization, and applications of morphology-controllable silica-based nanostructures: A review,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–19, 2016.
- [44] I. K. K. Żelechowska, *Nanotechnologia w praktyce*, 1st ed. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2016.
- [45] S. A. Dahoumane, K. Wijesekera, C. D. M. Filipe, and J. D. Brennan, “Stoichiometrically controlled production of bimetallic Gold-Silver alloy colloids using micro-alga cultures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 416, pp. 67–72, 2014.
- [46] C.J. Brinker; G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990.
- [47] D. A. Ward and E. I. Ko, “Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 421–433, 1995.
- [48] L. L. Hench and J. K. West, “The Sol-Gel Process,” *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [49] I. A. Rahman and V. Padavettan, “Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [50] M. J. Buckley, A.M.; Greenblatt, “Sol-Gel Preparation of Silica Gels,” *J. Chem. Ed.*, vol. 71, no. 7. p. 599, 1994.
- [51] E. B. W. Stober, A. Fink, “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the

- Micron Size Range 1,” *Journal Colloid Interface Sci.*, vol. 26, pp. 62–69, 1968.
- [52] “Rationale.” [Online]. Available: <http://sgugenetics.pbworks.com/w/page/79090961/RATIONALE>. [Accessed: 13-Nov-2017].
- [53] V. Hacker and K. Kordesch, “Ammonia crackers,” *Handb. Fuel Cells—Fundamentals, Technol. Appl.*, vol. 3, pp. 121–127, 2003.
- [54] “Wikipedia.pl.” [Online]. Available: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Benzyna>. [Accessed: 20-Sep-2017].
- [55] “e-petrol.pl.” [Online]. Available: <https://www.e-petrol.pl/wiedza-i-porady/lpg/nosnik-energii>. [Accessed: 20-Sep-2017].
- [56] A. Di Carlo, A. Dell’Era, and Z. Del Prete, “3D simulation of hydrogen production by ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 18, pp. 11815–11824, 2011.
- [57] T. V Choudhary, C. Sivadinarayana, and D. W. Goodman, “Catalytic ammonia decomposition,” vol. 72, no. 3, pp. 197–201, 2001.
- [58] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, and D. S. Su, “Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 6278–6289, 2012.
- [59] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, “Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. June, pp. 2570–2585, 2018.
- [60] X. Duan, X. Zhou, and D. Chen, “Structural manipulation of the catalysts for ammonia decomposition,” pp. 118–140, 2013.
- [61] “<http://www.farmfutures.com/story-weekly-fertilizer-review-0-30765>.”
- [62] “<https://www.nasdaq.com/markets/crude-oil.aspx?timeframe=5y>.” [Online]. Available: <https://www.nasdaq.com/markets/crude-oil.aspx?timeframe=5y>.
- [63] J. C. Ganley, F. S. Thomas, E. G. Seebauer, and R. I. Masel, “A priori catalytic activity correlations: The difficult case of hydrogen production from ammonia,” *Catal. Letters*, vol. 96, no. 3–4, pp. 117–122, 2004.
- [64] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, “Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, p. 2304, 2008.
- [65] G. Demusiak, “Otrzymywanie paliwa wodorowego metodą reformowania gazu ziemnego dla ogniw paliwowych małej mocy,” *Nafta-Gaz*, vol. 10, pp. 661–673, 2012.
- [66] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “A comparative overview of hydrogen production processes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597–611, 2017.
- [67] I. Dincer and A. S. Joshi, *Solar Based Hydrogen Production Systems*. 2013.
- [68] M. E. E. Abashar, “Ultra-clean hydrogen production by ammonia decomposition,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, 2016.
- [69] D. A. Hansgen, D. G. Vlachos, and J. G. Chen, “Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 6, pp. 484–489, 2010.

- [70] I. A. Amar *et al.*, “Room-Temperature Electrocatalytic Synthesis of NH₃ from H₂O and N₂ in a Gas–Liquid–Solid Three-Phase Reactor.pdf,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 1, pp. 20957–20965, 2013.
- [71] A. Boisen, S. Dahl, J. K. Nørskov, and C. H. Christensen, “Why the optimal ammonia synthesis catalyst is not the optimal ammonia decomposition catalyst,” *J. Catal.*, vol. 230, no. 2, pp. 309–312, 2005.
- [72] S. F. Yin, B. Q. Xu, W. X. Zhu, C. F. Ng, X. P. Zhou, and C. T. Au, “Carbon nanotubes-supported Ru catalyst for the generation of CO x-free hydrogen from ammonia,” *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 27–38, 2004.
- [73] L. Yao, T. Shi, Y. Li, J. Zhao, W. Ji, and C. T. Au, “Core-shell structured nickel and ruthenium nanoparticles: Very active and stable catalysts for the generation of CO_x-free hydrogen via ammonia decomposition,” *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 112–118, 2011.
- [74] J. Zhang, H. Xu, X. Jin, Q. Ge, and W. Li, “Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 290, no. 1–2, pp. 87–96, 2005.
- [75] S. Shan *et al.*, “Atomic-structural synergy for catalytic CO oxidation over palladium-nickel nanoalloys,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 7140–7151, 2014.
- [76] J. Murakami *et al.*, “Reduction of N₂ with H₂ on palladium surfaces at low temperatures,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 618, pp. 1–5, 2015.
- [77] S. Mukherjee, S. V. Devaguptapu, A. Sviripa, C. R. F. Lund, and G. Wu, “Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 162–181, 2018.
- [78] F. R. García-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriuez-Ramos, A. A. Goguet, S. O. Shekhtman, and C. Hardacre, “TAP studies of ammonia decomposition over Ru and Ir catalysts,” *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 13, pp. 12892–12899, 2011.
- [79] R. Atsumi *et al.*, “Ammonia decomposition activity over Ni/SiO₂ catalysts with different pore diameters,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 13954–13961, 2014.
- [80] “Forbes.” [Online]. Available: <https://www.forbes.com/sites/alexknapp/2015/03/30/research-confirms-that-carbon-dioxide-led-to-higher-temperatures-in-the-past/#50f01a0d1366>. [Accessed: 10-Feb-2017].
- [81] “Globalissues.” [Online]. Available: <http://www.globalissues.org/article/233/climate-change-and-global-warming-introduction>.
- [82] N. M. Rezayee, C. A. Huff, and M. S. Sanford, “Tandem amine and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO₂ to methanol,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1028–1031, 2015.
- [83] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, and J. C. Linehan, “A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO₂ under ambient conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 31, pp. 11533–11536, 2013.
- [84] W. Wang and J. Gong, “Methanation of carbon dioxide: An overview,” *Front. Chem.*

- Eng. China*, vol. 5, no. 1, pp. 2–10, 2011.
- [85] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, and A. Taguchi, “CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 315, 2009.
 - [86] B. Chan and L. Radom, “Design of effective zeolite catalysts for the complete hydrogenation of CO₂,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 16, pp. 5322–5323, 2006.
 - [87] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, and C. G. Vayenas, “Hydrogenation of CO₂ over Ru/YSZ electropromoted catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 770–780, 2012.
 - [88] A. Borgschulte *et al.*, “Sorption enhanced CO₂ methanation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 24, pp. 9620–9625, 2013.
 - [89] H. Y. Kim, H. M. Lee, and J. Park, “Bifunctional Mechanism of CO₂ Methanation on Pd-MgO / SiO₂ Catalyst : Independent Roles of MgO and Pd on CO₂ Methanation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 7128, 2010.
 - [90] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, “Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 29, pp. 22759–22776, 2015.
 - [91] D. S. A. Simakov, “Electrocatalytic Reduction of CO₂,” in *Renewable Synthetic Fuels and Chemicals from Carbon Dioxide*, Springer International Publishing, 2017, pp. 27–43.
 - [92] S. Tada, I. Thiel, H.-K. Lo, and C. Copéret, “CO₂ Hydrogenation: Supported Nanoparticles vs. Immobilized Catalysts,” *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 69, no. 12, pp. 759–764, 2015.
 - [93] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, “Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, p. 3703, 2011.
 - [94] S. Rahmani, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1346–1352, 2014.
 - [95] M. N. Pedernera, J. Piña, and D. O. Borio, “Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming,” *Chem. Eng. J.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 138–144, 2007.
 - [96] H. A. C. M. Hendrickx, A. P. J. M. Jongenelis, and B. E. Nieuwenhuys, “Adsorption and dissociation of carbon dioxide on rhodium surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 503–523, 1985.
 - [97] M. P. Andersson *et al.*, “Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts,” *J. Catal.*, vol. 239, no. 2, pp. 501–506, 2006.
 - [98] B. Wang *et al.*, “Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO₃/γ-Al₂O₃,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 431–432, pp. 144–150, 2012.
 - [99] T. T. M. Nguyen, L. Wissing, and M. S. Skjøth-Rasmussen, “High temperature methanation: Catalyst considerations,” *Catal. Today*, vol. 215, pp. 233–238, 2013.
 - [100] S. I. Fujita and N. Takezawa, “Difference in the selectivity of CO and CO₂

- methanation reactions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 68, no. 1, pp. 63–68, 1997.
- [101] J. K. Nørskov *et al.*, “Universality in heterogeneous catalysis,” *J. Catal.*, vol. 209, no. 2, pp. 275–278, 2002.
- [102] S. Eckle, H.-G. Anfang, and R. J. Behm, “Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases †,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 4, pp. 1361–1367, 2011.
- [103] S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo, and T. Abe, “Density functional theory analysis of methanation reaction of CO₂ on Ru nanoparticle supported on TiO₂(1 0 1),” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 470, pp. 405–411, 2014.
- [104] P. A. U. Aldana *et al.*, “Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy,” *Catal. Today*, vol. 215, pp. 201–207, 2013.
- [105] I. Fechet, “Paul Sabatier – The father of the chemical theory of catalysis,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 19, no. 11–12, pp. 1374–1381, 2016.
- [106] “www.nobelprize.org,” data dostępu 16.02.2017.
- [107] G. D. Madan, R. L. ; Tuli, *Inorganic chemistry: Questions and answers*. New Delhi : S. Chand & Company Ltd, 2005., 2010.
- [108] M. Argyle and C. Bartholomew, “Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review,” *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.
- [109] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, “Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals. IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru,” *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 352–362, 1984.
- [110] D. J. Dwyer and G. A. Somorjai, “Hydrogenation of CO and CO₂ over iron foils. Correlations of rate, product distribution, and surface composition,” *J. Catal.*, vol. 52, no. 2, pp. 291–301, 1978.
- [111] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, and M. Kocsis, “Methanation of CO₂ on supported Rh catalysts,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 77, no. 5, p. 1003, 1981.
- [112] F. Solymosi and A. Erdöhelyi, “Hydrogenation of CO₂ to CH₄ over alumina-supported noble metals,” *J. Mol. Catal.*, vol. 8, no. 4, pp. 471–474, 1980.
- [113] I. A. Fisher and A. T. Bell, “A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh / SiO₂,” *J. Catal.*, vol. 162, no. 259, pp. 54–65, 1996.
- [114] S. D. Jackson, R. B. Moyes, P. B. Wells, and R. Whyman, “Chemisorption and Catalysis by Metal Clusters,” vol. 358, pp. 905–911, 1987.
- [115] A. Erdöhelyi, M. Pásztor, and F. Solymosi, “Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium,” *J. Catal.*, vol. 98, no. 1, pp. 166–177, 1986.
- [116] W. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita, and Y. Himeda, “Mechanistic Insight through Factors Controlling Effective Hydrogenation of CO₂ Catalyzed by Bioinspired Proton-Responsive Iridium(III) Complexes,” *ACS Catal.*, no. 3, pp. 856–860, 2013.
- [117] C. K. Vance and C. H. Bartholomew, “Hydrogenation of carbon dioxide on group VIII metals,” *Appl. Catal.*, vol. 7, no. 2, pp. 169–177, 1983.

- [118] "www.infomine.com." [Online]. Available: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>. [Accessed: 07-Feb-2018].
- [119] W. Mägerlein *et al.*, "Homogeneous and heterogeneous ruthenium catalysts in the synthesis of fine chemicals," *Catal. Today*, vol. 121, no. 1–2, pp. 140–150, 2007.
- [120] W. Zhen, B. Li, G. Lu, and J. Ma, "Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni–Ru/ γ -Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 32, p. 16472, 2014.
- [121] "eurochem." [Online]. Available: <http://www.eurochemengineering.com/Glycerol-as-building-block-for-new-synthesis.aspx>. [Accessed: 20-Nov-2017].
- [122] L. Moity *et al.*, "Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation," *Green Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 1779–1792, 2015.
- [123] V. K. Garlapati, U. Shankar, and A. Budhiraja, "Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products," *Biotechnol. Reports*, vol. 9, pp. 9–14, 2016.
- [124] M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, and C. Xu, "Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 1022–1031, 2016.
- [125] M. Anitha, S. K. Kamarudin, and N. T. Kofli, "The potential of glycerol as a value-added commodity," *Chem. Eng. J.*, vol. 295, pp. 119–130, 2016.
- [126] E. E. Falco, M. Patel, and J. P. Fisher, "Recent developments in cyclic acetal biomaterials for tissue engineering applications," *Pharm. Res.*, vol. 25, no. 10, pp. 2348–2356, 2008.
- [127] S. Kaihara, S. Matsumura, and J. P. Fisher, "Synthesis and characterization of cyclic acetal based degradable hydrogels," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 68, no. 1, pp. 67–73, 2008.
- [128] J. B. Llosas, S. Sato, S. Paulo, R. C. Bueno, and E. Graupera, "Use of glycerol acetals," 2008.
- [129] T. Szarvas, Z. Eller, T. Kasza, T. Ollár, P. Tétényi, and J. Hancsók, "Radioisotopic investigation of the oleic acid-1-¹⁴C HDO reaction pathways on sulfided Mo/P/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 245–252, 2015.
- [130] S. Shi, H. Gao, G. Wu, and J. Nie, "Cyclic acetal as coinitiator for bimolecular photoinitiating systems," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 10, pp. 2860–2865, 2007.
- [131] V. O. Samoilov, D. N. Ramazanov, A. I. Nekhaev, A. L. Maximov, and L. N. Bagdasarov, "Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives," *Fuel*, vol. 172, pp. 310–319, 2016.
- [132] "www.chemspider.com." [Online]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.643197.html>. [Accessed: 08-Feb-2018].
- [133] A. R. Trifoi, P. Terban Agachi, and T. Pap, "Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 62, pp. 804–814, 2016.
- [134] P. H. R. Silva, V. L. C. Gonçalves, and C. J. A. Mota, "Glycerol acetals as anti-freezing

- additives for biodiesel,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6225–6229, 2010.
- [135] P. Manjunathan, S. P. Maradur, A. B. Halgeri, and G. V. Shanbhag, “Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 396, pp. 47–54, 2015.
- [136] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, and B. M. Reddy, “Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 478–489, 2013.
- [137] “de.wikipedia.org.” [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Kristallstruktur>.
- [138] X. Wu, L. Tan, D. Chen, X. Meng, and F. Tang, “Icosahedral gold-platinum alloy nanocrystals in hollow silica: a highly active and stable catalyst for Ullmann reactions,” *Chem. Commun. (Camb.)*, pp. 2–4, 2013.
- [139] M. Sankar, N. Dimitratos, P. J. Miedziak, P. P. Wells, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, “Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future,” *Chem. Soc. Rev.*, pp. 8099–8139, 2012.
- [140] Y. Nakagawa and K. Tomishige, “Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 3, pp. 154–156, 2010.
- [141] P. Hermann, J. M. Guigner, B. Tardy, Y. Jugnet, D. Simon, and J. C. Bertolini, “The Pd/Ni(110) bimetallic system: Surface characterisation by LEED, AES, XPS, and LEIS techniques; New insight on catalytic properties,” *J. Catal.*, vol. 163, no. 1, pp. 169–175, 1996.
- [142] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, and K. Otsuka, “Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts,” *J. Catal.*, vol. 220, no. 2, pp. 468–477, 2003.
- [143] Y. Mukainakano *et al.*, “Surface modification of Ni catalysts with trace Pd and Rh for oxidative steam reforming of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 318, pp. 252–264, 2007.
- [144] R. C. Hughes and W. K. Schubert, “Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 1, pp. 542–544, 1992.
- [145] S. K. Ryi, J. S. Park, S. H. Kim, S. H. Cho, D. W. Kim, and K. Y. Um, “Characterization of Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane prepared by magnetron sputtering and Cu-reflow on porous nickel support for hydrogen separation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 82–91, 2006.
- [146] J. Pura *et al.*, “Investigation of degradation mechanism of palladium-nickel wires during oxidation of ammonia,” *Catal. Today*, vol. 208, pp. 48–55, 2013.
- [147] Y. L. Wang *et al.*, “Improved performance of Pd electrocatalyst supported on three-dimensional nickel foam for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 19, pp. 6496–6499, 2010.
- [148] S. Sao-Joao *et al.*, “Structure and Deformations of Pd- Ni Core- Shell Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, pp. 342–347, 2005.
- [149] T. Teranishi and M. Miyake, “Novel Synthesis of Monodispersed Pd / Ni,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 12, pp. 3414–3416, 1999.

- [150] Ö. Metin *et al.*, “Ni/Pd core/shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction,” *Nano Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 10–18, 2013.
- [151] S. U. Son *et al.*, “Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5026–5027, 2004.
- [152] M. Nurunnabi, S. Kado, K. Suzuki, K. ichiro Fujimoto, K. Kunimori, and K. Tomishige, “Synergistic effect of Pd and Ni on resistance to carbon deposition over NiO-MgO solid solution supported Pd catalysts in oxidative steam reforming of methane under pressurized conditions,” *Catal. Commun.*, vol. 7, no. 7, pp. 488–493, 2006.
- [153] F. Liu, J. Y. Lee, and W. J. Zhou, “Segmented Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/RuNi nanorods as model bifunctional catalysts for methanol oxidation,” *Small*, vol. 2, no. 1, pp. 121–128, 2006.
- [154] S. De, J. Zhang, R. Luque, and N. Yan, “Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 3314–3347, 2016.
- [155] S. Tada *et al.*, “Study of RuNi/TiO₂ catalysts for selective CO methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 258–264, 2013.
- [156] P. Braos-García, C. García-Sancho, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, “Bimetallic Ru/Ni supported catalysts for the gas phase hydrogenation of acetonitrile,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 381, no. 1–2, pp. 132–144, 2010.
- [157] Y. Huang, Y. Ma, Y. Cheng, L. Wang, and X. Li, “Dimethyl terephthalate hydrogenation to dimethyl cyclohexanedicarboxylates over bimetallic catalysts on carbon nanotubes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 12, pp. 4604–4613, 2014.
- [158] N. Cao, J. Su, W. Luo, and G. Cheng, “Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core-shell nanoparticles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 426–435, 2014.
- [159] K. Mori, K. Miyawaki, and H. Yamashita, “Ru and Ru-Ni Nanoparticles on TiO₂ Support as Extremely Active Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia-Borane,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 5, pp. 3128–3135, 2016.
- [160] J. Zhang *et al.*, “A series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 5, pp. 1574–1583, 2014.
- [161] Y. Yang, G. Gao, X. Zhang, and F. Li, “Facile Fabrication of Composition-Tuned Ru – Ni Bimetallics in Ordered Mesoporous Carbon for Levulinic Acid Hydrogenation,” 2014.
- [162] G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei, and D. Ma, “Synthesis of Ni-Ru alloy nanoparticles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 25, pp. 7925–7930, 2012.
- [163] G. Chen, S. Desinan, R. Nechache, R. Rosei, F. Rosei, and D. Ma, “Bifunctional catalytic/magnetic Ni@Ru core-shell nanoparticles,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 22, p. 6308, 2011.
- [164] J. Bagchi and S. K. Bhattacharya, “The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru

- binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 661–670, 2007.
- [165] D. A. Hansgen, D. G. Vlachos, and J. G. Chen, “Ammonia decomposition activity on monolayer Ni supported on Ru, Pt and WC substrates,” *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 23–24, pp. 2055–2060, 2011.
- [166] J. H. Jeong *et al.*, “Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 302, no. 2, pp. 151–156, 2006.
- [167] I. G. Bajusz and J. G. Goodwin, “Hydrogen and temperature effects on the coverages and activities of surface intermediates during methanation on Ru/SiO₂,” *J. Catal.*, vol. 169, no. 1, pp. 157–165, 1997.
- [168] Y. H. Kim, S. D. Yim, and E. D. Park, “Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/SiO₂,” *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 143–150, 2012.
- [169] A. Guerrero-Ruiz, P. Ferreira-Aparicio, M. B. Bachiller-Baeza, and I. Rodríguez-Ramos, “Isotopic tracing experiments in syngas production from methane on Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂,” vol. 46, no. 2–3, pp. 99–105, 1998.
- [170] Q. G. Yan *et al.*, “Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 226, no. 2, pp. 247–259, 2004.
- [171] W. Z. Weng, Q. G. Yan, C. R. Luo, Y. Y. Liao, and H. L. Wan, “The concentration of oxygen species over SiO₂-supported Rh and Ru catalysts and its relationship with the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas,” *Catal. Letters*, vol. 74, no. 1, pp. 37–43, 2001.
- [172] B. Chen and J. G. Goodwin, “Isotopic transient analysis of ethane hydrogenolysis on Ru/SiO₂,” *J. Catal.*, vol. 154, no. 1, pp. 1–10, 1995.
- [173] E. Rodriguez, M. Leconte, and J. M. Basset, “Homologation and hydrogenolysis of linear and branched butenes and butanes on Ru/SiO₂ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 131, no. 2, pp. 457–481, 1991.
- [174] E. V. Spinac   and J. M. Vaz, “Liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru/SiO₂ in the presence of water-organic mixtures,” *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 3, pp. 91–96, 2003.
- [175] T. Lopez, A. Lopez-Gaona, and R. Gomez, “Synthesis, characterization and activity of Ru/SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 110, pp. 170–174, 1989.
- [176] L. Ma and D. He, “Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO₂ in glycerol hydrogenolysis to propanediols,” *Catal. Today*, vol. 149, no. 1–2, pp. 148–156, 2010.
- [177] E. S. Vasiliadou and A. a Lemonidou, “Parameters Affecting the Formation of 1, 2-Propanediol from Glycerol over Ru / SiO₂ Catalyst,” *Org. Process Res. Dev.*, pp. 925–931, 2011.
- [178] E. P. Maris, W. C. Ketchie, V. Oleshko, and R. J. Davis, “Metal particle growth during glucose hydrogenation over Ru/SiO₂ evaluated by X-ray absorption spectroscopy and electron microscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 15, pp. 7869–7876, 2006.

- [179] G. R. Reddy and V. V. Mahajani, "Insight into Wet Oxidation of Aqueous Aniline over a Ru/SiO₂ Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 19, pp. 7320–7328, 2005.
- [180] X. K. Li, W. J. Ji, J. Zhao, S. J. Wang, and C. T. Au, "Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15," *J. Catal.*, vol. 236, no. 2, pp. 181–189, 2005.
- [181] L. H. Yao, Y. X. Li, J. Zhao, W. J. Ji, and C. T. Au, "Core-shell structured nanoparticles (M@SiO₂, Al₂O₃, MgO; M = Fe, Co, Ni, Ru) and their application in CO_x-free H₂ production via NH₃ decomposition," *Catal. Today*, vol. 158, no. 3–4, pp. 401–408, 2010.
- [182] Y. Li *et al.*, "Core-shell structured microcapsular-like Ru@SiO₂ reactor for efficient generation of CO_x-free hydrogen through ammonia decomposition," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 29, pp. 5298–5300, 2010.
- [183] X. Hong, B. Li, Y. Wang, J. Lu, G. Hu, and M. Luo, "Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 388–394, 2013.
- [184] R. Shibuya, M. A. Ohshima, H. Kurokawa, and H. Miura, "Influence of calcination temperatures on iridium dispersion and hydrogenation activity in silica-supported iridium catalysts," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 83, no. 6, pp. 732–734, 2010.
- [185] H. Rojas, G. Díaz, J. J. Martínez, C. Castañeda, A. Gómez-Cortés, and J. Arenas-Alatorre, "Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 122–128, 2012.
- [186] A. B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, C. Mondelli, and A. Baiker, "Structural properties of alumina- and silica-supported Iridium catalysts and their behavior in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 451, pp. 14–20, 2013.
- [187] F. Locatelli, J. Candy, B. Didillon, G. P. Niccolai, D. Uzio, and J. Basset, "Hydrogenolysis of Cyclohexane over Ir/SiO₂ Catalyst: A Mechanistic Study of Carbon - Carbon Bond Cleavage on Metallic Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 14, pp. 1658–1663, 2001.
- [188] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige, "Structure of ReO_x Clusters Attached on the Ir Metal Surface in Ir-ReO_x/SiO₂ for the Hydrogenolysis Reaction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 44, pp. 23503–23514, 2012.
- [189] C. F. Yang *et al.*, "Asymmetric hydrogenation of acetophenone catalyzed by cinchonidine stabilized Ir/SiO₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 300, no. 1–2, pp. 98–102, 2009.
- [190] C. Yang, J. Yang, X. Sun, Y. Zhu, Q. Wang, and H. Chen, "(1S, 2S)-diphenylethylenediamine modified Ir/SiO₂ catalyst for asymmetric hydrogenation of acetophenone and its derivatives," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 33, no. 7, pp. 1154–1160, 2012.
- [191] T. Marzalletti, M. Oportus, D. Ruiz, J. L. G. Fierro, and P. Reyes, "Enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione, ethyl pyruvate and acetophenone on Ir/SiO₂ catalysts. Effect of iridium loading," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 711–719, 2008.

- [192] K. Yamazaki, S. Kawamorita, H. Ohmiya, and M. Sawamura, "Directed ortho borylation of phenol derivatives catalyzed by a silica-supported iridium complex," *Org. Lett.*, vol. 12, no. 18, pp. 3978–3981, 2010.
- [193] S. Kawamorita, H. Ohmiya, and M. Sawamura, "Ester-directed regioselective borylation of heteroarenes catalyzed by a silica-supported iridium complex," *J. Org. Chem.*, vol. 75, no. 11, pp. 3855–3858, 2010.
- [194] G. Hu *et al.*, "In Situ Real-Time Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) Study of Hydrogen Adsorption and Desorption on Ir/SiO₂ Catalyst," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 5, pp. 600–605, 2012.
- [195] J. A. Szymura and T. Paryjczak, "Electron microscopic investigation of the splitting of Re crystallites during air - aging of Re/SiO₂ catalysts at ambient temperature," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 219–223, 1979.
- [196] N. V. Vinichenko *et al.*, "The Effect of Support Type (Al₂O₃, SiO₂) and Features of the Supported Metal (Pd, Re, Ir) on the Joint Conversion of Methane and n-pentane," *Procedia Eng.*, vol. 152, pp. 101–109, 2016.
- [197] K. Leiva *et al.*, "Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over different Re active phases supported on SiO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 490, pp. 71–79, 2015.
- [198] H. Arakawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, and Y. Sugi, "Effect of Metal Dispersion on the Activity and Selectivity of Rh/SiO₂ Catalyst for High Pressure CO Hydrogenation," *Chem. Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 1607–1610, 1984.
- [199] H. Arakawa, T. Fukushima, M. Ichikawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki, and Y. Sugi, "High pressure in situ FT-IR study of CO hydrogenation over Rh/SiO₂ catalyst," *Chem. Lett.*, no. C, pp. 23–26, 1985.
- [200] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and J. LLorca, "CO₂ Methanation under Transient and Steady-state Conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The role of Surface and Bulk Ceria," *J. Catal.*, vol. 151, no. 1, pp. 111–124, 1995.
- [201] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, and A. Shimao, "Catalytic performance of Rh / SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen," *Green Chem.*, vol. 9, pp. 582–588, 2007.
- [202] Y. H. Ding, W. Huang, and Y. G. Wang, "Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a step-wise route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 4, pp. 319–324, 2007.
- [203] M. Hussain, D. Fino, and N. Russo, "N₂O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 255–265, 2012.
- [204] Z. Liu, W. Li, and X. Zhou, "Product oriented oxidative bromination of methane over Rh/SiO₂ catalysts," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 522–529, 2010.
- [205] Y. Yuan, N. Yan, and P. J. Dyson, "Advances in the rational design of rhodium nanoparticle catalysts: Control via manipulation of the nanoparticle core and stabilizer," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 6, pp. 1057–1069, 2012.
- [206] D. Han, X. Li, H. Zhang, Z. Liu, J. Li, and C. Li, "Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 243, no. 2, pp. 318–328, 2006.
- [207] J. M. Krier, W. D. Michalak, X. Cai, L. Carl, K. Komvopoulos, and G. A. Somorjai,

- “Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of 1,3-Butadiene Hydrogenation on 4 nm Pt@SiO₂, Pd@SiO₂, and Rh@SiO₂ Core–Shell Catalysts,” *Nano Lett.*, pp. 2–7, 2015.
- [208] Y. Kintaichi, T. Ito, H. Hamada, H. Nagata, and K. Wakabayashi, “Hydrogenation of Carbon Monoxide into C2-Oxygenated Compounds over Silica-supported Bimetallic Catalyst Composed of Ir and Ru,” *Sekiyu Gakkaishi*, vol. 41, no. 1, pp. 66–70, 1998.
- [209] H. Hamada, “Hydrogenolysis of n-butane on silica-supported Ru–Ir bimetallic catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 27, no. 2, pp. 265–273, 1986.
- [210] S. He, Q. Huang, Y. Zhang, L. Wang, and Y. Nie, “Investigation on Direct and Indirect Electrochemical Oxidation of Ammonia over Ru–Ir/TiO₂ Anode,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 5, pp. 1447–1451, 2015.
- [211] R. E. Fuentes, J. Farrell, and J. W. Weidner, “Multimetallic Electrocatalysts of Pt, Ru, and Ir Supported on Anatase and Rutile TiO₂ for Oxygen Evolution in an Acid Environment,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 3, p. E5, 2011.
- [212] R. Forgie, G. Bugosh, K. C. Neyerlin, Z. Liu, and P. Strasser, “Bimetallic Ru Electrocatalysts for the OER and Electrolytic Water Splitting in Acidic Media,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, no. 4, p. B36, 2010.
- [213] N. Menzel, E. Ortel, K. Mette, R. Kraehnert, and P. Strasser, “Dimensionally stable Ru/Ir/TiO₂-anodes with tailored mesoporosity for efficient electrochemical chlorine evolution,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1324–1333, 2013.
- [214] G. Li *et al.*, “Zeolite-templated Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 16786–16794, 2012.
- [215] N. Ullah, I. Ali, M. Jensen, and S. Omanovic, “Electrochemical reduction of CO₂ in an aqueous electrolyte employing an iridium/ruthenium-oxide electrode,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 93, no. 1, pp. 55–62, 2014.
- [216] Y. Y. Huang, X. Yang, Y. Feng, F. Verpoort, and Q. H. Fan, “Chiral Ru/Ir bimetallic dendronized polymer catalysts constructed through sequential metal coordination and applied in asymmetric hydrogenation of quinaldine,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 393, pp. 150–155, 2014.
- [217] Q. Yu *et al.*, “Effect of reduction temperature on Ru–Ir/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 392, pp. 89–96, 2014.
- [218] D. C. Harris and L. J. Cabri, “Nomenclature of Platinum-Group-Element Alloys: Review and Revision,” *Can. Mineral.*, vol. 29, pp. 135–141, 1991.
- [219] L. Ma and D. He, “Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over highly active Ru–Re bimetallic catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 6–7, pp. 834–844, 2009.
- [220] L. MA, Y. LI, and D. HE, “Glycerol Hydrogenolysis to Propanediols over Ru–Re/SiO₂: Acidity of Catalyst and Role of Re,” *Chinese J. Catal.*, vol. 32, no. 5, pp. 872–876, 2011.
- [221] C. W. Chu, W. L. McMillan, and H. L. Luo, “Superconductivity of Re–Os, Re–Ru, Ru–Os, and Re–W hcp Alloy Systems and Slightly Doped Re,” *Phys. Rev. B*, vol. 3, no. 11, pp. 3757–3762, 1971.

- [222] C. H. Yen, H. W. Lin, T. D. Phan, and C.-S. Tan, "Chemical Fluid Deposition of Monometallic and Bimetallic Nanoparticles on Ordered Mesoporous Silica as Hydrogenation Catalysts," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 3, pp. 2465–2469, 2011.
- [223] S. Liang, R. Zeming, Z. Wenjun, L. Jinkun, D. Wenqiang, and W. Yue, "Selective Hydrogenation of Hydroquinone to 1,4-Cyclohexanediol over Ru-Rh/AC Catalyst," *Petrochemical Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 146–151, 2013.
- [224] Y. Wang and X. Peng, "RuRh Bimetallic Nanoparticles Stabilized by pyrene imine) Dendrimer : Preparation and Catalytic Hydrogenation of Nitrile – Butadiene Rubber," vol. 6, no. 1, pp. 55–62, 2014.
- [225] M. Rakap, "PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane," *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 1025–1030, 2015.
- [226] D. Sun, H. Yu, H. Su, F. Jin, J. Liu, and C. C. Li, "General Synthetic Protocol for the Synthesis of Ru-X (X=Rh, Pd, Ag) Heterogeneous Ultrathin Nanowires with a Tunable Composition," *Wiley-VCH GmbH Co. KGaA*, vol. 9, no. 2, pp. 347–353, 2017.
- [227] T. Miyao, Y. Watanabe, M. Teramoto, and S. Naito, "Catalytic activity of various supported Ir-Re catalysts for liquid phase methanol reforming with water," *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 113–117, 2005.
- [228] W. Luo, Y. Lyu, L. Gong, H. Du, M. Jiang, and Y. Ding, "Alcohol-treated SiO₂ as the support of Ir-Re/SiO₂ catalysts for glycerol hydrogenolysis," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 11, pp. 2009–2017, 2016.
- [229] C. Deng, X. Duan, J. Zhou, X. Zhou, W. Yuana, and S. Scott, "Ir–Re alloy as a highly active catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 1540–1547, 2015.
- [230] Y. Nakagawa, K. Mori, K. Chen, Y. Amada, M. Tamura, and K. Tomishige, "Hydrogenolysis of CO bond over Re-modified Ir catalyst in alkane solvent," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 468, pp. 418–425, 2013.
- [231] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, and K. Tomishige, "Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst," *J. Catal.*, vol. 272, no. 2, pp. 191–194, 2010.
- [232] A. Yoboué *et al.*, "An easily accessible Re-based catalyst for the selective conversion of methanol: evidence for an unprecedented active site structure through combined operando techniques," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 14, p. 4285, 2011.
- [233] K. Chen, M. Tamura, Z. Yuan, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "One-pot conversion of sugar and sugar polyols to n-alkanes without C-C dissociation over the Ir-ReOx/SiO₂ catalyst combined with H-ZSM-5," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 4, pp. 613–621, 2013.
- [234] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 94, no. 3–4, pp. 318–326, 2010.
- [235] A. Shimao, S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, I. Furikado, and K. Tomishige, "Promoting Effect of Re Addition to Rh/SiO₂ on Glycerol Hydrogenolysis," *Chem. Lett.*, vol. 38,

- no. 6, pp. 540–541, 2009.
- [236] K. T. S. Koso, Y. Nakagawa, “Mechanism of the hydrogenolysis of ethers over silica-supported rhodium catalyst modified with rhenium oxide,” *J. Catal.*, vol. 280, pp. 221–229, 2011.
 - [237] M. Chia *et al.*, “Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 32, pp. 12675–12689, 2011.
 - [238] S. N. Tripathi, S. R. Bharadwaj, and M. S. Chandrasekharaiah, “The Ir-Rh (Iridium-Rhodium) System,” vol. 12, no. 5, pp. 606–608, 1991.
 - [239] J. Uribe-Godínez, V. García-Montalvo, and O. Jiménez-Sandoval, “A novel Rh-Ir electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and the hydrogen and methanol oxidation reactions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 17, pp. 9121–9127, 2014.
 - [240] V. Kiran, T. Ravikumar, N. T. Kalyanasundaram, S. Krishnamurthy, a. K. Shukla, and S. Sampath, “Electro-Oxidation of Borohydride on Rhodium, Iridium, and Rhodium–Iridium Bimetallic Nanoparticles with Implications to Direct Borohydride Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 8, p. B1201, 2010.
 - [241] M. Haneda, T. Kaneko, N. Kamiuchi, and M. Ozawa, “Improved three-way catalytic activity of bimetallic IrRh catalyst supported on CeO₂-ZrO₂,” *Catal. Sci. Technol.*, pp. 1–3, 2013.
 - [242] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Performance and characterization of rhenium-modified Rh–Ir alloy catalyst for one-pot conversion of furfural into 1,5-pentanediol,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 2535–2549, 2014.
 - [243] A. Juan and D. A. Damiani, “Supported Ru-Mo catalysts for syngas reaction to oxygenates,” *J. Catal.*, vol. 137, no. 1, pp. 77–91, 1992.
 - [244] H. Kleykamp, “Constitution and thermodynamics of the Mo-Ru, Mo-Pd, Ru-Pd and Mo-Ru-Pd systems,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 167, no. C, pp. 49–63, 1989.
 - [245] L. Chen, Y. Zhu, H. Zheng, C. Zhang, and Y. Li, “Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru-Mo/ZrO₂ catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 411–412, pp. 95–104, 2012.
 - [246] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, and K. Tomishige, “Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO₂,” *J. Catal.*, vol. 267, no. 1, pp. 89–92, 2009.
 - [247] K. De Jong, J. Glezer, and H. Kuipers, “Highly dispersed Rh/SiO₂ and Rh/MnO/SiO₂ catalysts: 1. Synthesis, Characterization, and CO Hydrogenation Activity,” *J. Catal.*, vol. 124, pp. 520–529, 1990.
 - [248] Y. Kuwahara, H. Hamada, and Y. Kintaichi, “Hydrogenation of CO over silica-supported Mo-Ir catalysts,” *Chem. Lett.*, pp. 205–206, 1985.
 - [249] Z. Wang *et al.*, “Aqueous phase hydrogenation of acetic acid to ethanol over Ir-MoO_x/SiO₂ catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 43, no. 3, pp. 38–41, 2014.
 - [250] K. Herbst, M. Brorson, and A. Carlsson, “Hydrotreating activities of alumina-supported bimetallic catalysts derived from noble metal containing molecular sulfide clusters Mo₃S 4M’ (M’ = Ru, Rh, Ir, Pd, Pt),” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 325, no. 1–2, pp. 1–

7, 2010.

- [251] R. L. Mannheim and J. L. Garin, "Structural identification of phases in Mo-Re alloys within the range from 5 to 95% Re," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, no. 1, pp. 533–538, 2003.
- [252] A. L. Kustov, V. G. Kessler, B. V. Romanovsky, G. A. Seisenbaeva, D. V. Drobot, and P. A. Shcheglov, "Supported Re and Mo oxides prepared using binuclear precursors: Synthesis and characterization," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 216, no. 1, pp. 101–106, 2004.
- [253] J. K. Edwards *et al.*, "The direct synthesis of hydrogen peroxide using platinum-promoted gold-palladium catalysts," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 9, pp. 2381–2384, 2014.
- [254] J. L. Dye, K. D. Cram, S. a Urbin, Y. Redko, J. E. Jackson, and M. Lefenfeld, "Alkali Metals Plus Silica Gel : Powerful Reducing Agents and Convenient Hydrogen Sources Alkali Metals Plus Silica Gel : Powerful Reducing Agents and Convenient Hydrogen Sources," *Energy*, pp. 3–5, 2005.
- [255] D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, and K. Takehira, "Self-activation and self-regenerative activity of trace Rh-doped Ni/Mg(Al)O catalysts in steam reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 332, no. 1, pp. 98–109, 2007.
- [256] K. Utsumi and K. Kawamura, "Studies of crystalization proces of amorphous Pd-Ni-Si alloys," vol. 21, no. 5, pp. 269–74, 1980.
- [257] Y. Takagi and K. Kawamura, "Diffusivities of hydrogen and deuterium in amorphous and crystallized Pd–Si based alloys," *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 22, no. 10, pp. 677–685, 1981.
- [258] S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, and H. Kameyama, "Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 19, pp. 10090–10100, 2014.
- [259] F.-W. Chang, M.-T. Tsay, and S.-P. Liang, "Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 209, no. 1, pp. 217–227, 2001.
- [260] F.-W. Chang, T.-J. Hsiao, and J.-D. Shih, "Hydrogenation of CO₂ over a Rice Husk Ash Supported Nickel Catalyst Prepared by Deposition–Precipitation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 3838–3845, 1998.
- [261] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, D. Gao, S. Wang, and S. Wang, "CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 123, pp. 166–171, 2014.
- [262] J. Liu *et al.*, "Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 10, p. 2627, 2013.
- [263] S. He *et al.*, "A surface defect-promoted Ni nanocatalyst with simultaneously enhanced activity and stability," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 1040–1046, 2013.
- [264] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, and G. L. Haller, "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 370–379, 2007.

- [265] J. O. K. Baranowska, "Bimetallic Ru-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts for the catalytic combustion of propane: Effect of the Re addition," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 499, pp. 158–167, 2015.
- [266] N. M. K. Baranowska, J. Okal, "Effect of rhenium on ruthenium dispersion in the Ru-Re/ γ -Al₂O₃ Catalysts," *Catal. Letters*, vol. 144, no. 3, pp. 447–459, 2014.
- [267] S. Gadamsetti, N. P. Rajan, G. S. Rao, and K. V. R. Chary, "Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 410, pp. 49–57, 2015.
- [268] M. J. da Silva, A. Julio, and F. C. S. Dorigetto, "Solvent-free heteropolyacid-catalyzed glycerol ketalization at room temperature," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 55, pp. 44499–44506, 2015.
- [269] N. W. Fadnavis, G. S. Reddipalli, G. Ramakrishna, M. K. Mishra, and G. Sheelu, "Highly regioselective preparation of 1,3-Dioxolane-4-methanol derivatives from glycerol using phosphomolybdic acid," *Synthesis (Stuttg.)*, no. 4, pp. 557–560, 2009.

Oświadczenie

Moja praca doktorska zawiera między innymi wyniki otrzymane w ramach współpracy i opisane w niżej wymienionych publikacjach. W szczególności mój udział sprowadzał się do projektowania i preparatyki katalizatorów oraz badania przebiegu badanych reakcji katalitycznych.

1. J. Polański, P. Bartczak, W. Ambrożkiewicz, R. Sitko, T. Siudyga, A. Mianowski, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko; "Ni-supported Pd nanoparticles with Ca promoter: a new catalyst for low-temperature ammonia cracking", PLOS ONE, 10(8) (2015)

- Udział – preparatyka katalizatorów

2. M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polanski; "Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions", Appl. Catal., B 202 (2016) 335-345.

- Udział – preparatyka katalizatorów i prowadzenie reakcji chemicznych

3. J. Polanski, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko; "Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation", Appl. Catal., B 206 (2017) 16-23

- Udział – preparatyka katalizatorów

(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)
(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)
(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)
(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)
(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)
(Imię, Nazwisko)	(Imię, Nazwisko)

7. DOROBIEK NAUKOWY

7.1. Wykaz publikacji

- J. Polański, P. Bartczak, W. Ambrożkiewicz, R. Sitko, T. Siudyga, A. Mianowski, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko; “*Ni-supported Pd nanoparticles with Ca promoter: a new catalyst for low-temperature ammonia cracking*”, **PLOS ONE**, 10(8) (2015) (**KEJN = 40, IF = 4.411**)
- M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polanski; “*Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions*”, **Appl. Catal., B** 202 (2016) 335-345. (**KEJN = 45, IF = 8.328**)
- J. Polanski, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko; “*Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation*”, **Appl. Catal., B** 206 (2017) 16-23. (**KEJN = 45, IF = 8.328**)

7.2. Zgłoszenia patentowe

- M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, J. Popiel, J. Polański, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, T. Siudyga; Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw; Zgłoszenie patentowe nr. P.423287; 2017

7.3. Udzielone patenty

- M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, J. Polański, T. Siudyga; Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu w reakcji alkoholi z ketonami; zgłoszenie numer: P.415982, data zgłoszenia: 1.02.2016

7.4. Udział w konferencjach naukowych

Prezentacje ustne:

- „*Synteza i potencjalne zastosowanie nowych nanokatalizatorów*” – I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów 05.12.2015, Poznań
- „*Nowe nanokatalizatory do selektywnego otrzymywania cyklicznych acetalu*” – IV Ogólnokrajowa konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, Oleśnica 23-24.11.2016

Postery:

- „*RuNPs/Ni – nanokatalizator niskotemperaturowej hydrogenacji dwutlenku węgla*” – VI Ogólnopolska Konferencja naukowa pt. Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików, 15.09.2017

- “Direct nontoxic catalytic synthesis of cyclic acetals” – 46th Conference Drug Synthesis and Analysis, Bratysława 05 – 08.09.2017
- „Nanokatalizatory metali przejściowych filarem Zielonej Chemii” – Eco Innovation Summit. Ogólnopolska konferencja naukowo-branżowa, Wrocław 02.06.2017
- „Nowe nanokatalizatory heterogeniczne metali przejściowych – analiza składu oraz morfologii powierzchni” – XI Seminarium naukowe „Aktualne Problemy Chemii Analitycznej”, Katowice 12.05.2017
- „*Application of nanocatalysts in preparation of a cyclic acetals*”, XIX International Symposium on “Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds”, Łódź 25.11.2016
- „Nanometaliczne katalizatory w otrzymywaniu cyklicznych acetalii” – V Ogólnopolska Konferencja naukowa pt. Pomiędzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików, 16.09.2016
- „*New nanocatalysts in selective preparation of cyclic acetals*”, – 8th Central European Conference "Chemistry towards Biology" – Brno, 28.08-01.09.2016
- „*Nowe nanokatalizatory do selektywnego otrzymywania cyklicznych acetalii*” – I Ogólnopolska Konferencja Innowacyjni Naukowcy. Klaster B+R&I, Wrocław, 30.05.2016
- „*Potential usage of new nanocatalysts for organic synthesis*” – 44th Conference Drug Synthesis and Analysis, Brno 02 – 04.09.2015
- „*PdNPs/Ni - nanocatalyst for ammonia cracking*” – 7 Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Międzynarodowe Targi Poznańskie, 25-27.06.2015
- “*Synthesis of new heterocyclic thiosemicarbazone analogues with potential anticancer properties*” – 18th Gliwice Scientific Meetings, Gliwice 21-22.11.2014

CURRICULUM VITAE

☐ Dane osobowe

Imię i nazwisko: Weronika Ambrożkiewicz
Data urodzenia: 17.08.1988
Adres korespondencyjny: os. Paderewskiego 15/1, 32-626 Jawiszowice
Telefon: 531 199 868
E-mail: veronika.ambrozkieicz@gmail.com



☐ Wykształcenie

2018 Studia doktoranckie - Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii. Kierunek – Chemia.

2014 Magister – Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii. Kierunek – Chemia.

2012 Licencjat – Uniwersytet Śląski w Katowicach, Międzywydziałowe Indywidualne Studia Matematyczno-Przyrodnicze, Chemia i Biotechnologia.

2007 Ogólnokształcąca Szkoła Sztuk Pięknych im. Józefa Pankiewicza w Katowicach (gimnazjum +liceum).

☐ Doświadczenie zawodowe

22.08-16.09.2011 Praktyki studenckie w Instytucie Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Katowicach

07.2008 Kurs barmański w zakresie podstawowym w Akademii Mixologii im. T. Nowickiego w Katowicach

☐ Publikacje

- J. Polanski, P. Bartczak, W. Ambrożkiewicz, R. Sitko, T. Siudyga, A. Mianowski, J. Szade, K. Balin, J. Lełątko, „Ni-supported Pd nanoparticles with Ca promoter: a new catalyst for low-temperature ammonia cracking”. *PLoS One*, 10(8) (2015) (KEJN = 40, IF₂₀₁₇ = 3.057)
- M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lełątko, J. Polanski, „Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions”, *Appl. Catal., B* 202 (2017) 335-345. (KEJN = 45, IF₂₀₁₇ = 11.698)

- J. Polanski, T. Siudyga, P. Bartczak, M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, A. Nobis, R. Sitko, J. Klimontko, J. Szade, J. Lełątko, “Oxide passivated Ni-supported Ru nanoparticles in silica: A new catalyst for low-temperature carbon dioxide methanation”, *Appl. Catal., B* 206 (2017) 16–23. (KEJN = 45, IF₂₀₁₇ = 11.698)

☐ Zgłoszenia patentowe

- M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, J. Popiel, J. Polański, M. Dzida, E. Zorębski, M. Musiał, T. Siudyga; *Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu lub ich mieszanin oraz ich zastosowanie jako dodatków do paliw*; nr. P.423287; 2017

☐ Udzielone patenty

- M. Kapkowski, W. Ambrozkiewicz, T. Siudyga, J. Polański; *Sposób otrzymywania cyklicznych acetalu w reakcji alkoholi z ketonami*; nr. P.415982; 2016

☐ Dodatkowe informacje

Języki obce

- język angielski: dobra znajomość w mowie i piśmie

Umiejętności

- dobra znajomość obsługi pakietów Microsoft Office, Libre Office
- umiejętność pracy w zespole oraz przyznawania się do błędów
- prawo jazdy kat. B

Zalety

- ciekawość świata
- pracowitość, skrupulatność
- potrzeba uczenia się i ciągłego rozwoju

Zainteresowania

- malarstwo olejne, rękodzieło, ciekawostki naukowe, przedmioty ścisłe, zdrowie